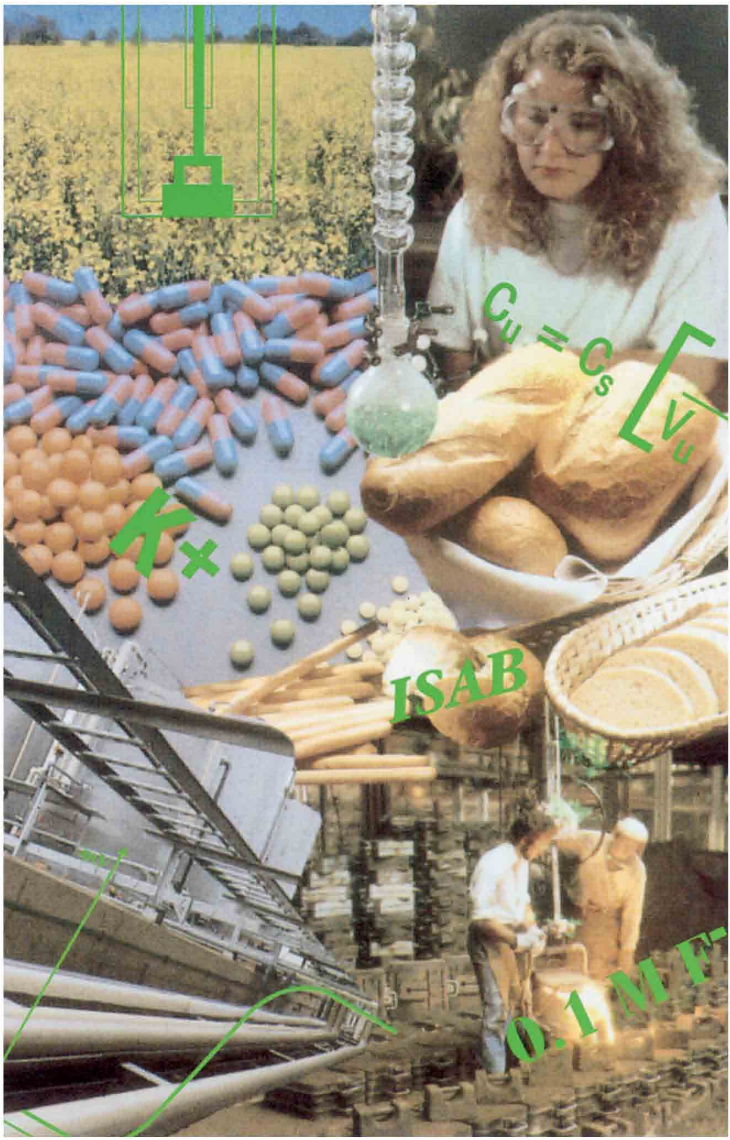
GUIDE POUR LES MESURES IONOMETRIQUES



METTLER TOLEDO

GUIDE POUR LES MESURES IONOMETRIQUES

INTRODUCTION

Mesurer la concentration ou l'activité d'un ion en solution à l'aide d'une électrode spécifique est aussi simple qu'une mesure de routine du pH. Une électrode de pH n'est en fait rien d'autre qu'une d'électrode spécifique spéciale dont la sélectivité est presque parfaite. Le principe et la pratique de mesure sont les mêmes dans les deux cas. La différence essentielle entre une électrode de pH et les autres électrodes est que ces dernières ne sont pas, en général, aussi sélectives que l'électrode de pH et qu'il faut par conséquent tenir compte des interférences possibles dans les conditions de l'analyse.

Les ionomètres perfectionnés, contrôlés par microprocesseur, prévoient des modes de mesure qui permettent d'obtenir directement des résultats de concentration à partir des solutions échantillons. Le calibrage est automatique et l'appareil conserve les données de calibrage en mémoire ce qui évite d'avoir à tracer des courbes de calibrage.

Les informations contenues dans cette brochure permettent au lecteur de se familiariser avec les principes d'application des électrodes spécifiques et avec les méthodes d'analyse utilisées.

SOMMAIRE

		Page
CHAPITRE 1	**Mesure d'ions spécifiques**	**4**
	• Bases théoriques	4
	• Sélectivité, interférences, activité	5
	• Types d'électrodes	6
CHAPITRE 2	**Méthodes d'analyse**	**9**
	• Potentiométrie directe	9
	• Calibrage à un point	11
	• Méthodes par ajout dosé	11
	• Addition multiple d'échantillons	14
	• Méthodes titrimétriques	15
CHAPITRE 3	**Mesures de laboratoire**	**17**
CHAPITRE 4	**Ions déterminés par électrodes spécifiques**	**18**
CHAPITRE 5	**Applications**	**22**
CHAPITRE 6	**Systèmes d'électrodes spécifiques**	**31**
	• Problèmes et causes probables	31
	• Guide de diagnostic	32
CHAPITRE 7	**Conditionnement, entretien, conservation**	**36**
	• Conditionnement des électrodes	36
	• Entretien et conservation	37
CHAPITRE 8	**Solutions étalons pour Analyses ISE**	**39**
	• Plage de concentration des solutions étalons	39
	• Préparation des solutions stocks	40
	• Dilution en série	40
	• Concentration molaire des solutions stocks	41
CHAPITRE 9	**Glossaire**	**42**

CHAPITRE 1 Mesure d'ions spécifiques

Bases théoriques

Dans une solution de l'ion à mesurer, une différence de potentiel apparaît entre l'électrode spécifique et une électrode de référence. Ce potentiel est proportionnel à la concentration de l'ion dans la solution.

La concentration est une mesure du nombre d'ions dans un volume spécifique. La définition suppose que tous ces ions se comportent de la même manière. Cependant, les ions ne se comportent pas toujours l'un comme l'autre: certains sont actifs, c'est-à-dire montrent les propriétés associées à cet ion, tandis que d'autres sont inactifs. Le nombre d'ions actifs est appelé activité de la solution. Il est par conséquent logique d'admettre que l'électrode mesure l'activité plutôt que la concentration effective de cet ion. Toutefois, dans les solutions diluées, l'activité ionique est pratiquement identique à la concentration. Par contre, dans les solutions concentrées contenant de nombreux ions, l'activité et la concentration peuvent différer. C'est pourquoi on préfère utiliser des échantillons dilués pour les mesures avec électrodes spécifiques.

Il est possible de "préparer" la solution de manière à ce que l'activité et la concentration soient égales. Ceci peut se faire en ajoutant une concentration uniforme d'un électrolyte inerte aux solutions à analyser. Une telle solution est appelée tampon ionique ou tampon ISAB (de l'anglais: Ionic Strength Adjustment Buffer = tampon pour ajuster la force ionique). De cette manière, l'électrode spécifique mesure directement la concentration. Mais il peut également être intéressant de mesurer l'activité. En effet, dans le sang par exemple, c'est l'activité du calcium qui est importante du point de vue physiologique et non sa concentration.

Le potentiel de l'électrode E que l'on mesure est lié à l'activité de l'espèce ionique par **l'équation de NERNST.**

$$E = Eo + 2{,}3\,\frac{RT}{nF}\,\log\,\text{ACTIVITE}$$

où
Eo = constante caractéristique de la cellule donnée
R = constante des gaz parfaits
T = température absoluen = valence
F = Faraday (96.490 coulombs)
le terme RT/nF est appelé **facteur de pente**

En mesurant par exemple des ions potassium (n = +1), le facteur de pente à 298 K (25 °C) a une valeur de 59,16 mV. C'est ce qu'on appelle **le facteur de pente idéal.** Chaque fois que la concentration en potassium est multipliée par dix, un système de mesure idéal enregistrera une variation de potentiel de 59,16 mV.

La mesure du facteur de pente est indicative des performances du système d'électrodes.

Si les électrodes spécifiques ne sont pas nettoyées après emploi ou sont négligées pendant un temps prolongé, la précision du système se détériore. Cette détérioration se traduit par la décroissance progressive de la valeur de la pente observée lors des calibrages du système.

Un certain nombre de facteurs tels que l'encrassement de la jonction de référence, la perte d'électrolyte, l'interférence d'électrode et l'emploi de mauvaises solutions de calibrage, contribuent tous à de "faibles valeurs de la pente". Lorsque les performances du système sont douteuses, il faut examiner tous ces facteurs.

Valence	Pente	Exemple
+2	29,58	Ca^{2+}, Mg^{2+}
+1	59,16	K^{+}, Na^{+}
-1	-59,16	F^{-}, Cl^{-}
-2	-29,58	S^{2-}

Le tableau 1 donne les valeurs de pente idéales pour des anions et cations monovalents et bivalents.

Tableau 1

Les mesures directes sont particulièrement utiles lorsqu'il existe des électrodes spécialement conçues pour les ions à mesurer. On peut cependant augmenter la précision de mesure en utilisant différentes méthodes de mesure, par exemple les méthodes par ajout dosé ou le titrage. L'électrode spécifique peut servir comme indicateur du point final au même titre que le tournesol ou un indicateur universel sont utilisés comme indicateurs pour les titrages acide/base.

Il est en outre possible de mesurer la concentration d'un ion pour lequel il n'existe pas d'électrode spécifique, par exemple la concentration de l'aluminium alors qu'il n'existe pas d'électrode spécifique de l'aluminium. En étudiant soigneusement la chimie des ions tels que l'aluminium, on peut constituer un système qui permet de déterminer leur concentration. Par exemple, le fluorure d'aluminium est insoluble. Par conséquent, en ajoutant une solution de fluorure de sodium, l'aluminium de la solution précipite sous forme de fluorure d'aluminium. Une électrode spécifique du fluor permet de mesurer la concentration de fluorure de sodium ajoutée à la solution d'aluminium. Au début, aucun potentiel n'est mesuré tant que le fluor précipite l'aluminium. Lorsque tout l'aluminium a réagi, un ajout ultérieur de fluorure entraînera un changement brusque du potentiel de l'électrode. On peut calculer la concentration de fluorure de sodium nécessaire pour réagir avec l'aluminium en traçant la courbe d'évolution du potentiel de l'électrode en fonction de la quantité de fluorure de sodium ajoutée. Par conséquent, si l'on connaît le rapport dans lequel l'aluminium réagit avec le fluor, on peut en tirer la concentration d'aluminium.

Sélectivité, interférences, activité

Bien qu'on parle d'électrodes spécifiques, ces électrodes répondent en fait de manière sélective à un ion et non de façon spécifique. Ce qui veut dire qu'une électrode spécifique peut également détecter d'autres ions en solution bien qu'elle ne soit par prévue à cet effet.

L'ion à déterminer est aussi appelé ion primaire. Les autres ions auxquels l'électrode répond sont appelés ions interférents. On peut calculer la réponse préférentielle d'une électrode à l'ion à déterminer par rapport à un ion interférent. Cette préférence est appelée la sélectivité de l'électrode. La préférence, exprimée par un rapport, est appelée coefficient ou rapport de sélectivité. Chaque électrode a son propre jeu de coefficients de sélectivité. Par exemple:

$$K_{K^+/Na^+} = 2{,}6 \times 10^{-3}$$

ion déterminé ion interférent

Ceci signifie que la préférence de cette électrode pour K^+ (potassium) par rapport à Na^+ (sodium) est de 1 sur $2{,}6 \times 10^{-3}$ ou de 385:1. Cette électrode est par conséquent 385 fois plus sélective pour K^+ que pour Na^+.

Ces coefficients ne sont pas toujours constants et il faut par conséquent consulter les indications des fabricants. L'électrode de pH, "électrode de verre" ou électrode spécifique de l'hydrogène, est la plus sensible des électrodes spécifiques bien que les mesures de pH à ±0,01 pH nécessitent un soin considérable (ceci correspond à une incertitude de ±2%). Cependant, une précision de 2% ou même de 0,5% peut être obtenue si l'utilisateur observe les bonnes pratiques du laboratoire.

On peut augmenter la précision en utilisant diverses techniques de mesure. Les méthodes par ajout dosé, telles que l'addition connue, l'addition d'un échantillon, etc. ont été développées pour augmenter la précision. Ces méthodes réduisent l'effet des erreurs de lecture individuelles sur le résultat et il convient, par conséquent, de trouver le bon équilibre entre précision et commodité lors du choix de la méthode.

Types d'électrodes

Il existe quatre types d'électrodes spécifiques dont la construction et le mode d'emploi diffèrent considérablement:

1. **avec membrane de verre**
2. **avec membrane à corps solide (membrane cristalline)**
3. **avec membrane en polymère synthétique** (imprégné de liquide échangeur d'ions)
4. **sensibles aux gaz**

1. Electrodes avec membrane de verre

L'électrode spécifique la plus commune est l'électrode combinée de pH avec membrane de verre. L'électrode combinée de sodium (Na^+) est de construction similaire avec un bulbe de verre sensible aux ions sodium en solution.

2. **Electrodes avec membrane à corps solide**

Le potentiel de l'électrode plongée dans des solutions étalons ou des solutions échantillons est mesuré à travers un solide, une membrane cristalline polie. Le matériau cristallin est préparé à partir d'un composé simple ou d'un mélange homogène de composés (par exemple, l'électrode spécifique de l'ion fluorure porte un cristal de fluorure de lanthane).

3. **Electrodes avec membrane en polymère synthétique**

Ces électrodes utilisent une membrane en polymère synthétique solide. La membrane est amovible et contient un échangeur d'ions sélectif. Le potentiel d'électrode des solutions est mesuré par leur effet sur le matériau échangeur d'ions sélectif. En raison des propriétés complexes des échangeurs d'ions, ces électrodes sont sujettes à davantage d'interférences que les autres électrodes spécifiques.

4. **Electrodes sensibles aux gaz**

Ces électrodes, y compris l'électrode spécifique de l'ammoniac, permettent de détecter un gaz. Dans le cas de l'ammoniac, une solution de soude est ajoutée à la solution échantillon pour libérer l'ammoniac. Le gaz diffuse à travers une membrane et modifie le pH de l'électrolyte auxiliaire. La variation de pH est proportionnelle à la concentration d'ammoniac. Ceci permet la détermination quantitative de l'ammoniac en solution.

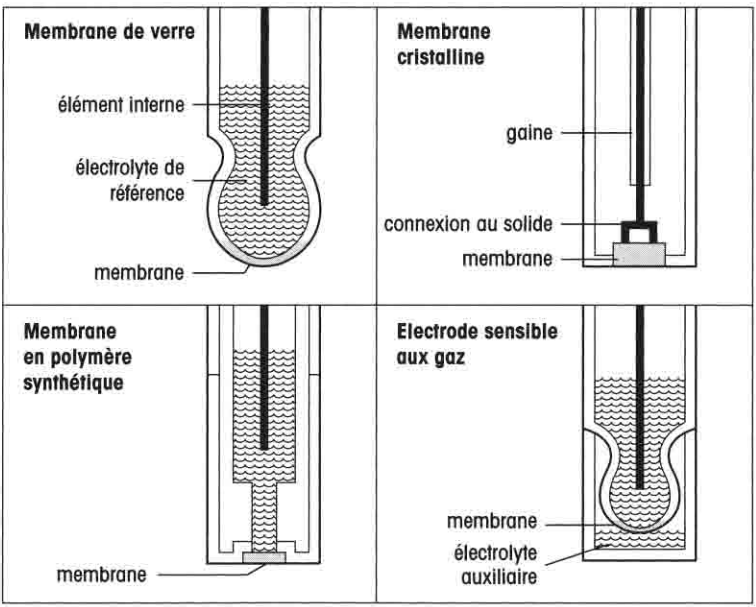


Fig. 1: Construction de la partie sensible des 4 principaux types d'électrodes spécifiques/sensibles aux gaz.

Electrodes de référence

Le potentiel d'une électrode spécifique ne peut être mesuré que par rapport à une électrode de référence appropriée en contact avec la même solution de mesure. Les électrodes de référence sont des demi-cellules électrochimiques dont le potentiel est maintenu constant par un équilibre chimique qui s'établit en leur sein.

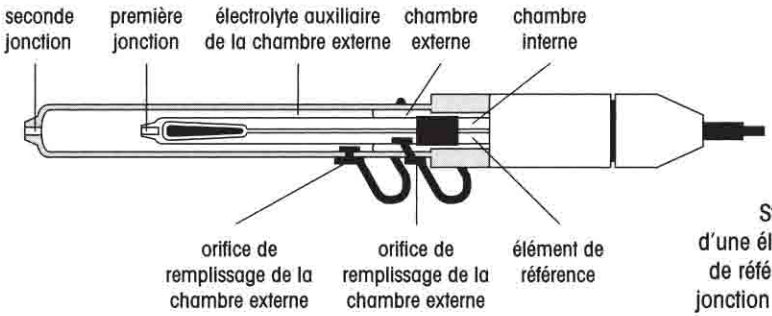


Fig. 2: Structure d'une électrode de référence à jonction double

Il est préférable d'utiliser une électrode de référence à jonction double pour les applications d'électrodes spécifiques. Les demi-cellules de référence standard sont remplies d'électrolyte de référence à base de KCl. Ceci est un désavantage certain, par exemple en cas de mesure du potassium ou du chlorure. Pour surmonter ce handicap, on utilise une jonction double. Ainsi, le KCl qui s'échappe par la première jonction est retenu dans une seconde chambre qui contient un électrolyte auxiliaire non interférant. Ce dernier s'échappe à son tour dans la solution de mesure par la seconde jonction.

Les électrolytes auxiliaires pour la chambre externe à pont électrolytique figurent dans le tableau 2. L'électrolyte de référence de la chambre interne d'une électrode de référence à jonction double est une solution de KCl 4M saturée en AgCl pour électrode en argent/chlorure d'argent.

Electrode spécifique	Electrolyte auxiliaire	Electrode spécifique	Electrolyte auxiliaire
barium	0,1M NaNO3	nitrate	1,0M $(NH_4)_2$ SO_4
bromure	1,0M KNO_3	potassium	0,1M TEACl
calcium	1,0M KNO_3	argent	1,0M KNO_3
chlorure	1,0M KNO_3	sodium	0,1M $CaCl_2$
cuivre	1,0M KNO_3	sulfure	1,0M KNO_3
cyanure	1,0M KNO_3	thiocyanate	1,0M $NaNO_3$
fluorure	1,0M KNO_3	dureté de l'eau	0,1M KNO_3
Iodure	1,0M KNO_3		

Tableau 2: Electrolytes auxiliaires pour la chambre externe à pont électrolytique.

CHAPITRE 2 Méthodes d'analyse

Il existe un grand nombre de méthodes d'analyse utilisant des électrodes spécifiques. Ce chapitre en présente quelques exemples. Les instruments contrôlés par microprocesseur sont programmés pour donner directement la concentration. Le calibrage et la mesure sont exploités automatiquement. Le tracé traditionnel des courbes de calibrage n'est plus nécessaire.

Potentiométrie directe

C'est la méthode la plus simple et la plus employée pour obtenir des résultats quantitatifs avec des électrodes spécifiques. On prépare les solutions étalons par dilution en série d'une solution étalon concentrée (solution stock). On ajoute le tampon ionique (ISAB) recommandé à chaque solution étalon ainsi qu'aux échantillons à analyser. Le système est ensuite calibré et l'information est mémorisée par le microprocesseur. On mesure alors le potentiel d'électrode de chacune des solutions échantillons et on lit directement la concentration sur l'appareil de mesure.

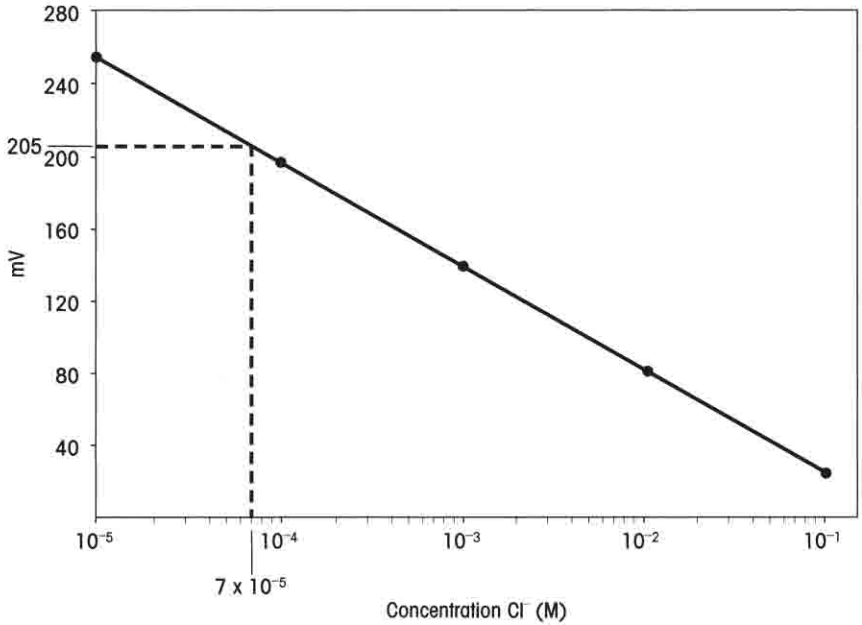


Fig. 3: Courbe de calibrage de l'électrode spécifique du chlorure, mémorisée par le microprocesseur.

L'avantage principal de la potentiométrie directe est qu'elle permet de mesurer rapidement des solutions de concentration très différente.

Exemple: mesure du chlorure dans l'eau par électrode spécifique et potentiométrie directe.

1. Préparer des solutions étalons de 1×10^{-1}, 1×10^{-2}, 1×10^{-3}, 1×10^{-4} et 1×10^{-5}M NaCl dans l'eau distillée.
2. Ajouter à chacune de ces solutions étalons un volume égal de $NaNO_3$ 1M (tampon ISAB).
3. Connecter l'électrode spécifique et l'électrode de référence à jonction double à l'appareil de mesure. Programmer l'appareil à l'aide des valeurs de concentration des solutions étalons.
4. Plonger successivement les électrodes dans chaque solution, en commençant par la moins concentrée, et calibrer le système.
5. La courbe de calibrage est construite et mémorisée par l'appareil.
6. Préparer les échantillons de la même manière que les solutions étalons. Plonger les électrodes dans ces solutions et lire la concentration sur l'afficheur de l'appareil de mesure.

Remarques:

(i) Une fois que le calibrage est terminé, les mesures consécutives sont rapides et cette méthode convient particulièrement bien à l'analyse d'un grand nombre d'échantillons similaires. Des débits de jusqu'à 60 échantillons par heure sont possibles.

(ii) L'électrode peut être calibrée en-dessous de 10^{-5}M, mais la courbe sera incurvée parce que des ions chlorures de la surface de la membrane passent en solution. Ce phénomène limite la plage utile de toute électrode. La solubilité augmente si la surface de la membrane est rayée ou rugueuse, ce qui réduit encore la plage linéaire et augmente le temps de réponse. Il faut par conséquent manipuler et conserver les électrodes avec beaucoup de soin.

(iii) Le volume des échantillons est sans influence pour cette méthode de mesure, contrairement à d'autres techniques décrites plus loin.

(iv) La température des solutions étalons et des solutions échantillons ne doit pas différer de plus de 2 degrés.

(v) Cette méthode est particulièrement utile pour les échantillons présentant un large spectre de concentrations. Il n'est pas nécessaire de changer de plage de mesure sur l'appareil de mesure, ni de connaître la concentration de l'échantillon.

Calibrage à un point

Une fois que la pente de l'électrode est calculée, on peut déterminer une concentration non connue. On mesure le potentiel de l'électrode dans la solution échantillon (E1) et dans la solution étalon (E2). La différence entre ces deux potentiels (ΔE) sert à calculer la concentration.

$Cu = Cs \times 10^{\Delta E/S}$
Cu = concentration non connue
Cs = concentration de la solution étalon
S = pente de l'électrode
$\Delta E = E_1 - E_2$

Admettons que la pente de l'électrode soit de -57,5 mV, que le potentiel de la solution à déterminer soit de +170 mV et que celui de la solution 10^{-2}M soit de +83 mV. La concentration sera calculée comme suit:

$$\begin{aligned} Cu &= 10^{-2} \times 10^{87/57,5} \\ &= 10^{-2} \times 10^{-1,51} \\ &= 10^{-2} \times 0,03 \\ &= 3 \times 10^{-4}\ M \end{aligned}$$

La précision d'une telle détermination suppose évidemment que la pente de l'électrode soit connue exactement et que la résolution de l'appareil de mesure soit de ±0,1 mV. L'utilisation d'un tampon ionique est nécessaire pour éliminer les "effets d'activité".

Méthodes par ajout dosé

Addition connue

Dans les conditions d'analyse où un grand nombre de mesures très différentes doivent être faites avec différentes électrodes, il serait fort laborieux de calibrer à différents points pour deux ou trois échantillons seulement. Dans ces conditions, les méthodes par ajout dosé sont plus appropriées.

En principe, toutes les méthodes par ajout dosé reposent sur le même principe. On mesure le potentiel d'électrode d'un volume connu de solution échantillon. On ajoute ensuite un petit volume de solution connue au volume de départ et on mesure de nouveau le potentiel de l'électrode dont on tire la variation de potentiel (ΔE). La concentration de l'échantillon est alors calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$C_u = C_s \left[\frac{V_s}{V_u + V_s}\right]\left[10^{\Delta E/S} - \frac{V_u}{V_s + V_u}\right]^{-1}$$

où Cu = concentration non connue
Cs = concentration de la solution étalon
Vs = volume de solution étalon
Vu = volume de solution échantillon
ΔE = variation de potentiel en mV
S = pente de l'électrode en mV

En utilisant toujours un même volume de solution étalon et de solution échantillon, par exemple 10 ml de solution échantillon et 10 ml de solution connue, cette équation se simplifie considérablement et se réduit à une courbe parabolique de Q en fonction de ΔE, où Q est un facteur tel que:

$$C_u = QC_s$$

Un moyen plus commode d'appliquer cette formule consiste à utiliser le tableau des valeurs de ΔE et de Q suivant.

ΔE	Q	ΔE	Q	ΔE	Q
0 mV	1,000	10 mV	0,160	20 mV	0,0716
1	0,696	11	0,145	21	0,0671
2	0,529	12	0,133	22	0,0629
3	0,423	13	0,121	23	0,0591
4	0,351	14	0,112	24	0,0556
5	0,297	15	0,1030	25	0,0523
6	0,257	16	0,0952	26	0,0494
7	0,225	17	0,0884	27	0,0466
8	0,199	18	0,0822	28	0,0440
9	0,178	19	0,0767	29	0,0416

Tableau 3: Tableau pour un addition connue de 10 ml à 100 ml de solution échantillon et pour un ion monovalent.

Exemple: détermination du calcium dans la bière par addition connue.Il faut un échantillon de bière aérée, dont le pH a été ajusté (pH 5,5 à 6,0). Pipeter 30 ml de cette solution dans un becher et mesurer le potentiel d'une électrode spécifique du calcium. Ajouter 1,0 ml de solution étalon de calcium (0,1M) et mesurer le nouveau potentiel de l'électrode. Utiliser la formule d'addition connue pour calculer la concentration de calcium de l'échantillon.

Ces méthodes sont programmées dans les ionomètres modernes. L'équation pour les méthodes par ajout dosé est stockée en mémoire. Les volumes d'échantillon et de solution étalon sont tapés sur le clavier. Dès que les potentiels d'électrode sont mesurés, la concentration des échantillons est indiquée par l'afficheur de l'ionomètre.

Soustraction connue

Dans ce cas, un petit volume d'un réactif complexant ou précipitant l'ion primaire est ajouté au volume connu d'échantillon. Ceci entraîne une diminution de concentration de l'ion et une variation correspondante ΔE. Pour le calcul de la concentration on applique la même équation que pour l'addition connue, à condition que le rapport stoechiométrique de la réaction de complexation ou de précipitation soit connu (normalement 1:1). Les avantages de cette technique sont évidents dans les cas où les solutions étalons de l'ion à mesurer sont instables, lorsque leur concentration ne peut pas être déterminée, ou lorsqu'elles sont toxiques (cyanure par exemple). Dans ce dernier cas, on ajoute de l'hypochlorite pour oxyder le cyanure, ce qui évite d'avoir à manipuler et à pipeter une solution étalon potentiellement mortelle.

Addition d'un échantillon

Dans ce cas, on ajoute un faible volume connu d'échantillon à un volume connu d'une solution étalon plus diluée et on mesure la différence de potentiel ΔE. L'équation s'écrit maintenant:

$$C_u = C_s \left[\frac{V_s}{V_u + V_s}\right]\left[10^{\Delta E/S} - \frac{V_u}{V_s + V_u}\right]$$

Cette technique est utilisée lorsque les échantillons sont relativement concentrés. Dans ce cas, la méthode d'addition connue n'entraînerait qu'une très petite variation du potentiel d'électrode.

Soustraction d'un échantillon

On ajoute un petit volume d'échantillon à un plus grand volume connu d'une solution étalon dont l'ion réagit avec l'échantillon pour former un complexe ou un précipité. L'électrode utilisée est sélective de l'ion de la solution étalon et non de celui de la solution échantillon. On mesure de nouveau ΔE et on applique la même équation que pour l'addition d'un échantillon. L'avantage de cette méthode est de pouvoir mesurer un ion pour lequel il n'existe pas d'électrode spécifique, à condition de pouvoir trouver un réactif mesurable qui réagisse avec cet ion.

Exemple: détermination du sulfate par soustraction d'un échantillon.
A l'heure actuelle, il n'existe pas d'électrode répondant à l'ion sulfate. Mais on peut appliquer une méthode utilisant une électrode spécifique de l'ion barium. Procéder comme suit:

a) Préparer une solution de chlorure de barium 10^{-4}M contenant environ 25% d'éthanol ou de méthanol et pipeter 100 ml dans un becher placé sur un agitateur magnétique. Mesurer le potentiel à l'aide d'une électrode spécifique du barium.

b) La solution échantillon doit avoir une concentration d'environ 10^{-4} à 10^{-3}M (si elle est plus concentrée, utiliser une solution de $BaCl_2$ également plus concentrée). Ajouter lentement 10ml de l'échantillon de sulfate à la solution étalon tout en agitant. Mesurer de nouveau le potentiel de l'électrode (attendre que la valeur se stabilise) et déterminer ΔE. Calculer ensuite la concentration de sulfate à l'aide de l'équation pour addition d'un échantillon.

Avantages et désavantages des méthodes par ajout dosé

1. Les méthodes par ajout dosé sont particulièrement utiles pour "juste une" analyse, car elles ne nécessitent généralement qu'une solution étalon et deux potentiels de mesure.

2. Etant donné que la solution étalon est toujours en excès dans un rapport d'au moins 10:1, les effets de matrice dans l'échantillon sont pratiquement éliminés. Il n'est pas nécessaire d'ajuster la force ionique.

3. Une différence de température entre l'échantillon et la solution étalon est sans importance car, sous l'effet de la dilution, la température de l'échantillon atteint rapidement celle de la solution étalon.

4. La méthode par soustraction d'un échantillon permet de mesurer un plus grand nombre d'espèces d'ions, ions pour lesquels il n'existe pas d'électrode spécifique.

5. Un désavantage des toutes les méthodes par ajout dosé est qu'il faut connaître approximativement la concentration des échantillons afin de pouvoir utiliser la solution étalon adéquate.

6. Les méthodes par ajout dosé exigent également une mesure exacte des volumes, aussi bien des solutions échantillons que des solutions étalons.determined using the sample addition equation.

Addition multiple d'échantillons

Les ionomètres contrôlés par microprocesseur peuvent être programmés pour la méthode par addition multiple d'échantillons. On effectue une expérience de routine par addition d'un échantillon. Le volume (V_s) et la concentration (C_s) de la solution étalon sont introduites sur le clavier, puis on mesure le potentiel d'électrode de la solution étalon.

Pipeter ensuite la solution échantillon (V_{u1}) dans la solution étalon et mesurer de nouveau le potentiel d'électrode. Calculer la variation de potentiel (ΔE). L'ionomètre résout l'équation pour la méthode par ajout dosé et affiche la concentration (C_{u1}) de l'échantillon.

Lorsque le volume du premier échantillon (V_{u1}) est introduit sur le clavier de l'appareil, les volumes d'échantillons additionnels peuvent également être mis en mémoire.
La présence d'un volume V_{u2} dans la mémoire de l'appareil active la routine du logiciel pour l'addition multiple d'échantillons. Concrètement, le becher contient maintenant un mélange de la solution étalon et du premier échantillon.

L'appareil calcule le volume du mélange ($V_s + V_{u1}$) et utilise l'équation suivante pour calculer la concentration du mélange:

$$C = \frac{C_s V_s + C_{u1} V_{u1}}{V_s + V_{u1}}$$

On ajoute maintenant un volume connu du second échantillon et on mesure le potentiel d'électrode. L'appareil calcule la concentration du second échantillon.

Ce mode opératoire permet d'analyser un grand nombre d'échantillons avec seulement une solution étalon dans le becher.

C'est le logiciel innovateur des ionomètres modernes qui a rendu possible cette méthode expérimentale.

Méthodes titrimétriques

Dans les méthodes qui viennent d'être décrites, l'une des principales limitations à l'emploi des électrodes spécifiques vient de leur relative imprécision. Une précision de 2 à 8%, acceptable pour de nombreuses applications, peut être insuffisante pour d'autres. Pour ces analyses, il est parfois possible d'utiliser une méthode titrimétrique. Dans ce cas, l'électrode sélective sert uniquement d'indicateur, tandis que la précision découle du procédé de titrage classique qui permet d'atteindre 0,1 à 0,5%.

Le principe des titrages par électrode spécifique repose sur le fait que, dans une réaction stoechiométrique entre deux espèces d'ions, le point final de la réaction est caractérisé par la disparition totale d'une des espèces ou par l'apparition d'un produit de réaction. La fig. 4 montre l'évolution de la concentration des ions impliqués dans la réaction de titrage.

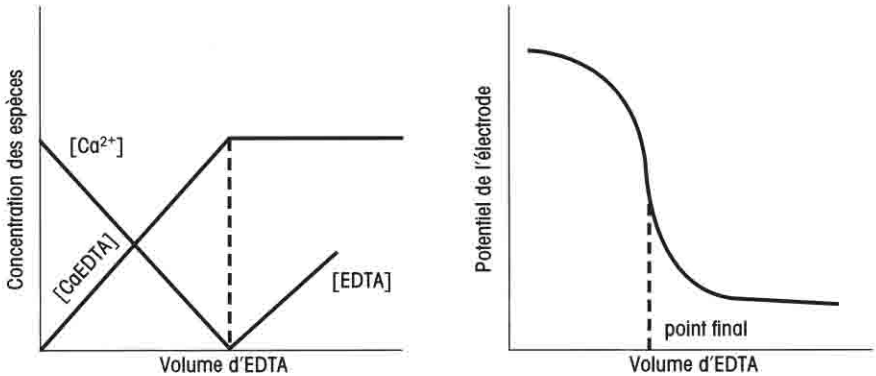


Fig. 4: Titrage du calcium par l'EDTA.

Lorsqu'on ajoute la solution d'EDTA à la solution de calcium, il se forme un complexe EDTA-Ca. Le calcium de ce complexe ne réagit pas avec l'électrode spécifique. Au point final, la concentration de calcium approche de zéro et, comme la dissociation du complexe EDTA-Ca est très faible (inférieure à 10^{-10}M), il en résulte est une variation brusque et significative du potentiel de l'électrode. La concentration de calcium est calculée à partir du volume d'EDTA consommé jusqu'au point final. Etant donné que le volume du réactif de titrage peut être mesuré relativement aisément à 0,05 ml près, la précision relative pour des volumes de 25 ml sera de 0,2%. Les titrateurs modernes contrôlés par microprocesseur sont capables d'effectuer la procédure complète incluant l'ajout de réactif, la détermination du point final et le calcul du résultat.

Les méthodes titrimétriques augmentent non seulement la précision des mesures effectuées à l'aide d'électrodes spécifiques, mais élargissent également la gamme des espèces mesurables. Ainsi, l'aluminium ne peut pas être mesuré par potentiométrie directe. Par contre, on peut mesurer assez rapidement les solutions d'aluminium en titrant par le fluorure de sodium sous le contrôle d'une électrode spécifique du fluorure.

Bien que les méthodes de titrage soient généralement assez directes, donnent rapidement des résultats précis et justes, elles peuvent, dans certains cas, poser des problèmes. La cause la plus fréquente de ces problèmes est que les principes de l'équilibre chimique ou que la cinétique de la réaction de titrage échappent à la compréhension.

CHAPITRE 3 Mesures de laboratoire

Pour utiliser avec profit une électrode spécifique, un certain nombre de préparatifs sont nécessaires avant de pouvoir effectuer une mesure simple de la concentration. Le mode opératoire doit être examiné. La verrerie doit être propre et l'équipement d'analyse doit être installé selon les instructions du fabricant.

1. Préparer la courbe de calibrage. Ceci est obtenu par la mesure du potentiel d'électrode dans une gamme de solutions de concentration connue.

2. Les solutions de concentration connue sont appelées solutions étalons. Une solution contenant par exemple 1000 parts par million (ppm) d'une espèce peut être préparée par pesage et dissolution dans l'eau distillée, ou achetée directement chez le fabricant d'électrodes spécifiques. Cette solution est dite solution stock. C'est toujours la solution la plus concentrée.

3. Préparer un certain nombre de solutions moins concentrées à partir de la solution stock. C'est ce qu'on appelle une dilution en série dont voici un exemple: pipeter 10 ml de la solution stock à 1000 ppm dans un ballon jaugé et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée. On obtient une solution à 100 ppm.Une gamme typique de solutions comprend par exemple les concentrations suivantes: 0,1, 1, 10, 100 et 1000 ppm. Ce sont les solutions étalons.

4. Il faut à présent ajuster la solution afin de pouvoir en déterminer la concentration. Pour ce faire, on ajoute un tampon ionique (ISAB). Par exemple, pour la détermination du potassium, ajouter 2 ml d'une solution de sulfate d'ammonium 2M (ISAB) pour 100 ml de solution étalon de potassium ou de solution échantillon.

5. Plonger l'électrode spécifique et l'électrode de référence dans la solution connue de plus faible concentration (par exemple 100 ml, correctement ajustée par tampon ISAB). Laisser l'échantillon adopter la température et la pression ambiante. Agiter doucement. Mesurer le potentiel d'électrode qui est mémorisé par l'ionomètre.

6. Rincer les électrodes à l'eau distillée et répéter les points 4 et 5 avec la solution étalon suivante dans l'ordre des concentrations croissantes. Poursuivre ainsi jusqu'à ce que toutes les solutions étalons aient été mesurées.

7. L'ionomètre mémorise la courbe de calibrage et indique la pente du système.

8. Prendre le même volume d'échantillon (correctement ajusté par tampon ISAB) et plonger les deux électrodes dans la solution; agiter et laisser adapter aux conditions ambiantes. Le potentiel d'électrode de l'échantillon est mesuré et affiché par l'ionomètre. Cette méthode, dite de mesure directe, permet de mesurer la concentration d'un grand nombre d'échantillons en très peu de temps.

(Remarque: le tracé de la courbe de calibrage n'est nécessaire que si vous utilisez un mV-mètre pour mesurer le potentiel d'électrode des solutions étalons et échantillons).

CHAPITRE 4 Ions déterminés par électrodes spécifiques

Le tableau ci-dessous présente les électrodes spécifiques actuellement disponibles, les plages de concentration, les rapports de sélectivité pour les principaux ions interférents et les électrolytes auxiliaires recommandés pour le pont électrolytique des électrodes de référence à jonction double.

Electrode	Type	Plage de Concentration	Rapport de sélectivité	Référence/ électrolytes auxiliaires
Argent Ag^+	solide	10^0 à 10^{-6}M	Hg^{2+} seulement traces	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Barium Ba^{2+}	polymère	10^0 à 5×10^{-5}M	$Pb^{2+} = 2,4$ $Ca^{2+} = 2,5 \times 10^{-3}$ $Na^+ = 4 \times 10^{-4}$ $K^+ = 9 \times 10^{-4}$	jonction double électrolyte auxiliaire 0,1M $NaNO_3$
Bromure Br^-	solide	10^0 à 5×10^{-6}M	$OH^- = 3 \times 10^{-5}$ $Cl^- = 2,5 \times 10^{-3}$ $I^- = 5 \times 10^{-3}$ $NH_4^+ = 3 \times 10^{-1}$ $CN^- = 1,2 \times 10^{-4}$ S^{2-} seulement traces	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Calcium Ca^{2+}	polymère	10^0 à 5×10^{-5}M	$Mg^{2+} = 2,5 \times 10^{-4}$ $Ba^{2+} = 3 \times 10^{-3}$ $Pb^{2+} = 0,1$ $Zn^{2+} = 1,0$ $Fe^{2+} = 0,8$ $Na^+ = 1,46 \times 10^{-4}$ $K^+ < 10^{-6}$	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Chlorure Cl^-	solide	10^0 à 5×10^{-4}M	$OH^- = 1,25 \times 10^{-2}$ $Br^- = 3 \times 10^{-2}$ $I^- = 2 \times 10^{-6}$ $S_2O_3^{2-} = 10^{-2}$ $CN^- = 5 \times 10^{-6}$ $NH_4^+ = 8,3 \times 10^{-1}$ S^{2-} seulement traces	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Cuivre Cu^{2+}	solide	10^0 à 10^{-6}M	$Pb^{2+} = 5 \times 10^{-3}$ $Ca^{2+} = 1 \times 10^{-4}$ $Ni^{2+} = 1,6 \times 10^{-4}$ $Co^{2+} = 7,6 \times 10^{-5}$ $Mg^{2+} = 6,4 \times 10^{-5}$ $Sr^{2+} = 1,3 \times 10^{-5}$ Cu^+, Ag^+, Hg^{2+} seulement traces	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Cyanure CN^-	solide	10^{-2} à 10^{-6}M	$OH^- = 10^{-8}$ $Cl^- = 10^{-6}$ $Br^- = 2 \times 10^{-4}$ S^{2-}, I^- seulement traces	jonction double électroyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Dureté hydro-timétrique	polymère	10^{-1} à 10^{-4}M (5×10^{-5} moyennant calibrage méticuleux)	$Na^+ = 2 \times 10^{-2}$ $Fe = 3 \times 10^{-3}$	jonction double électroyte auxiliaire 0,1M KNO_3
Fluorure F^-	solide	10^0 à 10^{-6}M	$OH^- = 10^{-1}$	jonction double électroyte auxiliaire 1,0M KNO_3

Tableau 4: Caractéristiques d'utilisation des électrodes spécifiques

Electrode	Type	Plage de Concentration	Rapport de sélectivité	Référence/ électrolytes auxiliaires
Iodure I^-	solide	10^0 à 10^{-5}M	$OH^- = 10^{-8}$ $Cl^- = 10^{-6}$ $Br^- = 2 \times 10^{-4}$ $CrO_4^{2-} = 7 \times 10^{-10}$ $AsO_4^{3-} = 3 \times 10^{-10}$ $PbO_4^{3-} = 3 \times 10^{-10}$ $Fe(CN)_6^{4-} = 4 \times 10^{-6}$ $S_2O_3^{2-} = 10^{-5}$ $SCN^- = 3 \times 10^{-5}$ $CN^- = 2,5$ S^{2-} seulement traces	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M KNO_3
Nitrate NO_3^-	polymère	10^0 à 5×10^{-5}M (10^{-5} moyennant calibrage méticuleux)	$Cl^- = 9,4 \times 10^{-3}$ $Br^- = 5 \times 10^{-2}$ $F^- = 10^{-6}$ $I^- = 4,1$ $NO_2^- = 3 \times 10^{-2}$ $SO_4^{2-} = 3,5 \times 10^{-3}$ $PO_4^{3-} = 10^{-6}$ $ClO_4^- = 16,2$	jonction double électrolyte auxiliaire 1M $(NH_4)_2SO_4$
Potassium K^+	polymère	10^0 à 5×10^{-5}M	$Li^+ = 2,1 \times 10^{-2}$ $Na^+ = 2,6 \times 10^{-3}$ $Rb^+ = 1,9$ $Cs^+ = 0,38$ $NH_4^+ = 0.3$ $Ca^{2+} = 2,5 \times 10^{-3}$ $Mg^+ = 1,9 \times 10^{-3}$	jonction double électrolyte auxiliaire 0,1M TEACl
Sodium Na^+	verre	10^0 à 10^{-6}M	$K^+ = 3 \times 10^{-2}$ $NH_4^+ = 2 \times 10^{-2}$ H^+ si pH≥ pNa +3	jonction double électrolyte auxiliaire 0,1M $CaCl_2$
Sulfure S^{2-}	solide	10^0 à 10^{-5}M	Hg^{2+} seulement traces ou complètement absent	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M $NaNO_3$
Thiocyanate SCN^-	solide	10^0 à 10^{-5}M	$OH^- = 3 \times 10^{-5}$ $Cl^- = 2,5 \times 10^{-3}$ $I^- = 5 \times 10^{-3}$ S^{2-} en traces seulement	jonction double électrolyte auxiliaire 1,0M $NaNO_3$

Tableau 4: Caractéristiques d'utilisation des électrodes spécifiques (suite)

Les tableaux suivants indiquent les ions mesurables à l'aide d'électrodes spécifiques ainsi que la composition des tampons ioniques (ISAB) recommandés.

Certaines espèces d'ions peuvent être déterminées à la fois par potentiométrie directe et par titrage; cette dernière méthode donne d'habitude des résultats plus précis.

Espèces	Potentiométrie directe			Titrage potentiométrique			Concentration minimale M
	électrode	plage de pH	tampon ISAB	électrode	réactif	tampon ISAB	
Aluminium	–	–	–	F^-	NaF	A	10^{-3}
Argent	Ag^+	2-9	C	Ag^+	NaI	néant	10^{-5}
Barium	Ba^{2+}	5-9	B	–	–	–	–
Bromure	Br^-	2-12	C	Ag^+	$AgNO_3$	néant	10^{-5}
Cadmium	–	–	–	S^{2-}	$Na_2S_{(5)}$	néant	10^{-4}
Calcium	Ca^{2+}	6-8	B	Ca^{2+}	$EDTA_{(3)}$	néant	10^{-4}
Chlorure	Cl^-	2-11	C	Ag^+	$AgNO_3$	néant	10^{-4}
Cyanure	CN^-	11-13	D	Ag^+	$AgNO_3$	néant	10^{-4}
Dureté hydrotimétrique	$DH_{(2)}$	5-8	B	$DH_{(2)}$	$EDTA_{(3)}$	néant	10^{-3}
Fluorure	F^-	5-8	E	F^-	$La(NO_3)_3$	F	10^{-3}
Iodure	I^-	3-12	C	Ag^+	$AgNO_3$	néant	10^{-5}
Lithium	–	–	–	F^-	NH_4F	F	10^{-1}
Magnésium$_{(1)}$	$DH_{(2)}$	6-8	C	–	–	–	–
Mercure$_{(4)}$	I^-	2-3	G	I^-	NaI	néant	10^{-5}
Nitrate	NO_3^-	3-10	K	NO_3^-	$(Ph_2Tl)_2SO_4$	néant	10^{-2}
Phosphate	–	–	–	F^-	NaF	H	5×10^{-3}
Plomb	–	–	–	Cl^-	$NaCl_{(6)}$	néant	10^{-3}
Plomb	–	–	–	S^{2-}	$Na_2S_{(5)}$	néant	10^{-4}
Potassium	K^+	3-10	I	–	–	–	–
Séléniure	–	–	–	Ag^+	$AgNO_3$	J	–
Sulfate	–	–	–	Ba^{2+}	$BaCl_2$	C	10^{-4}
Sulfure	S^{2-}	13-14	J	–	–	–	–

(1) l'activité du calcium doit être éliminée
(2) électrode pour mesure de la dureté de l'eau
(3) acide éthylènediaminetétra-acétique
(4) pour sels mercureux seulement, pas mercuriques
(5) ajuster à pH 7-9
(6) chauffer à 60 °C

Tableau 5: Espèces ioniques mesurables par des électrodes spécifiques.

Remarque: pour la composition des tampons ISAB, voir tableau 6.

Code	Nom	Composition	ml/100 ml
A	2M tampon acétate	164,1 g/l CH_3COONa (p.a.) titré à pH 4,7 par acide acétique glacial	1
B	4M chlorure de potassium	300 g/l KCl (p.a.)	2
C	5M nitrate de sodium	425 g/l $NaNO_3$ (p.a.)	2
D	10M hydroxyde de sodium	400g/l NaOH (p.a.)	1
E	tampon TISAB (tampon pour ajuster la force ionique totale)	58,5 g/l NaCl (p.a.) 15 g/l CH_3COOH (glacial) 66 g/l CH_3COONa (p.a.) 1 g/l CDTA (acide 1,2 cyclohexylènediaminetétra-acétique)	100
F	méthanol	CH_3OH (p.a.)	100
G	perchlorate de sodium 1M	120 g/l $NaClO_4$ (p.a.)	10
H	tampon au lanthane	volumes égaux de A et 866,0 g/l $La(NO_3)_3$, $6H_2O$ (p.a.)	2
I	TEACl 10M	1837 g/l chlorure de tétraéthylammonium	1
J	tampon SAOB (tampon anti-oxydant pour sulfure)	80 g/l NaOH 320 g/l salicylate de sodium 72 g/l acide ascorbique	100
K	sulfate d'ammonium 2M	264,3 g/l $(NH_4)_2SO_4$(p.a.)	2

Tableau 6: Composition des tampons ioniques recommandés.

CHAPITRE 5 Applications

Les électrodes spécifiques sont utilisées de nos jours pour une vaste gamme d'applications, et de nouveaux emplois sont sans cesse relatés par la littérature. Elles conviennent aussi bien aux solutions colorées qu'aux solutions colloïdales ou aux suspensions.

La liste ci-après donne un bref aperçu des principales applications pour lesquelles ces électrodes ont été employées.

Agriculture

a) Détermination du nitrate, potassium, calcium et chlorure dans les sols.
b) Analyse des additifs pour l'alimentation animale.
c) Teneur des végétaux en nitrate, potassium, chlorure, fluorure, iodure, cyanure et calcium.
d) Mesure de la teneur en nitrate des engrais.

Laboratoires biomédicaux et cliniques

a) Détermination de diverses espèces ioniques, entre autres, calcium, potassium, chlorure, dans le sérum, le sang, le plasma et d'autres liquides biologiques. Les électrodes sont particulièrement utiles pour surveiller l'activité ionique qui, du point de vue biologique, est considérée comme étant plus significative que la concentration.
b) Analyse du fluorure dans les structures squelettiques.
c) Détermination du fluorure dans les études dentaires.
d) Mesure du chlorure dans la sueur comme test de détection de la fibrose kystique.

Papier et cellulose

a) Mesure du sulfure à chaque étape de fabrication de la cellulose et du cycle de récupération dans les liqueurs et les effluents.
b) Analyse du chlorure dans les liqueurs cellulosiques.

Surveillance de la pollution

La teneur en cyanure, fluorure, sulfure et chlorure peut être mesurée dans les effluents, les eaux naturelles et les déchets. Les électrodes permettent de mesurer en continu, sans surveillance et sans problèmes, ce qui les rend particulièrement aptes au contrôle de la pollution.

Fabrication de détergents

a) Les mesures du calcium, de la dureté hydrotimétrique et du barium servent à étudier le pouvoir détergent en fonction de la qualité de l'eau.

Enseignement et recherche

a) Des électrodes de tous types servent de capteurs dans de nombreuses expériences pour étudier les mécanismes et la cinétique des réactions, les équilibres, les coefficients d'activité et les solubilités.
b) Les électrodes sont simples et suffisamment bon marché pour être utilisées, en travaux pratiques, par les étudiants.
c) Les électrodes sont particulièrement aptes aux applications nucléaires car elles sont insensibles aux radiations et peuvent être télécommandées. Les fluorures sont très utilisés dans les solutions de recyclage du combustible.

Explosifs

Le fluorure, le chlorure et le nitrate peuvent être mesurés dans les explosifs et leurs produits de combustion.

Agro-alimentaire

a) Détermination du nitrate dans les denrées alimentaires et les saumures de conservation de la viande.
b) Détermination de la teneur en sel dans la viande, le poisson, les produits laitiers, les jus de fruits, la bière et l'eau de brasserie.
c) Analyse du fluor dans l'eau potable, les boissons minérales, la protéine de poisson, le thé, la bière et l'eau de brasserie.
d) Mesure du calcium dans le lait, les produits laitiers et la bière.
e) Détermination du potassium dans les jus de fruits et pour la vinification.
f) Contrôle de l'effet corrosif du nitrate sur les boîtes de conserve.
g) Détermination de la dureté de l'eau en brasserie.

Métallurgie et galvanoplastie

a) Analyse du fluorure et du chlorure des bains de décapage.
b) Mesure du sulfate et de l'aluminium dans les bains d'anodisation.
c) Contrôle de la concentration de fluorure dans les urines du personnel des usines d'aluminium.

Exemples de méthodes proposées

Les tableaux suivants présentent des méthodes de mesure utilisant des électrodes spécifiques pour déterminer des ions variés dans différents milieux.

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Aluminium	métaux, alliages, solutions	fluorure	potentiométrique, titrage par fluorure de sodium	dissoudre l'échantillon (si solide) dans HCl, ajuster à pH 4 par le tampon acétate. Titrage jusqu'au point final ou jusqu'à un potentiel défini.
Ammoniac	matériaux biologiques	ammoniac	directe ou par ajout dosé	extraire ou macérer par 0,1M HCl, ajouter NaOH jusqu'à pH 11 ou plus.
Ammoniac	eaux: naturelles, usées, de mer, de pisciculture	ammoniac	ajout dosé	ajuster le pH à 11 par 10M NaOH. Ajout dosé de NH_4Cl.
Ammoniac	eau de chaudière	ammoniac	directe	ajouter NaOH pour dépasser pH 11.
Ammoniac	bière	ammoniac	ajout dosé	ajuster à pH 11 par NaOH.
Argent	faibles concentrations	argent/ sulfure	directe	ajouter nitrate de sodium anhydre.
Argent	bains d'électrolyse au cyanure	argent/ sulfure	addition connue de complexe de cyanure de potassium argent	diluer 1:100 ou 1:1000.
Argent	bain fixateur photographique	argent/ sulfure	addition connue de potassium argent	
Arsenic	en solution sous forme AS^{3-}	redox	titrage par permangate de potassium	
Bromure	sols et plantes	bromure	directe	extraire par nitrate de sodium 2M.
Bromure	vins	bromure	ajout dosé	ajouter solution tampon de H_3PO_4 et KNO_3.
Cadmium	solutions aqueuses	cadmium	directe ou ajout dosé, ou titrage par EDTA	
Calcium	lait	calcium	ajout dosé	dissoudre dans nitrate de sodium 0,1M.
Calcium	suc gastrique	calcium	ajout dosé	
Calcium	sols	calcium	directe	extraire du sol sec par acétate de sodium pH 8,2, filtrer ou centrifuger et utiliser la solution claire.

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Calcium	solutions sucrées	calcium	ajout dosé ou directe	préparer les solutions étalons et d'ajout dosé à partir de solution de saccharose.
Calcium	eaux	calcium	directe	utiliser KNO_3 pour ajuster la force ionique.
Calcium	vins	calcium	ajout dosé	sécher la cendre et dissoudre dans HCl, ajuster le pH à 6,5–7,0.
Chlorure	eau de chaudière	argent	potentiométrie différentielle	ajouter de l'acide nitrique 5M à l'échantillon d'eau.
Chlorure	denrées alimentaires	chlorure	directe	disperser l'échantillon dans HNO_3 chaud.
Chlorure	solutions sucrées	chlorure	directe ou titrage par nitrate d'argent	préparer l'échantillon à partir de solution de saccharose.
Chlorure	huiles lubrifiantes	chlorure	directe	extraction par l'eau après oxydation des sulfures, ajuster la force ionique par KNO_3.
Chlorure	tissus végétaux	chlorure	titrage par nitrate d'argent acidifié	agiter l'échantillon dans l'acide nitrique.
Chlorure	sérum	chlorure	addition d'un échantillon	ajouter à l'étalon de chlorure acidifié.
Chlorure	eau de mer	chlorure	directe	calibrer les électrodes dans l'eau de mer artificielle.
Chlorure	sols	chlorure	directe ou titrage par l'argent	lessiver les échantillons séchés à l'étuve avec de l'eau distillée.
Chlorure	suer	chlorure	directe	
Chlorure	liquides biologiques	chlorure	directe ou titrage	
Chlorure	produits pharmaceutiques	chlorure	direct ou titrage	
Chlorure	bains d'électrolyse	chlorure	direct ou titrage	
Chlorure	raffinage du sucre	chlorure	titrage	titrage potentiométrique.
Cyanure	bains d'électrolyse (laiton)	cyanure	directe pour cyanure total	passer sur colonne échangeuse d'ions pour éliminer Cu^{2+} et Zn^{2+}.
Cyanure	eaux usées	cyanure	directe	ajouter tampon indicateur $KAg(CN)_2$.
Cyanure	systèmes biologiques	cyanure	directe	

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Cyanure	atmosphère, eau potable et déchets industriels	cyanure	directe	couvre la plage de 270 ug/l à 270 mg/l. Le sulfure interfère.
Cyanure	produits pharmaceutiques	cyanure	directe ou titrage	mesure à pH 11.
Dureté hydro-timétrique	dureté de l'eau (Ca^{2+}, Mg^{2+})	dureté hydrotimétrique	directe	tamponner à pH 8.
Fluorure	air et gaz de cheminées	fluorure	directe	recueillir le fluorure sur papier filtre, extraire avec de l'eau et diluer avec tampon TISAB.
Fluorure	os	fluorure	directe	dissoudre les cendres dans HCl, neutraliser, tamponner à pH 4,0.
Fluorure	ciment	fluorure	directe	ajouter de l'alun acidifié à l'échantillon, bouillir, diluer avec de l'eau, ajouter du tampon citrate.
Fluorure	plaque dentaire	fluorure	directe	sécher, suspension dans l'acide perchlorique, ajouter du tampon citrate.
Fluorure	détergents	fluorure	addition connue	diluer avec tampon citrate.
Fluorure	eau potable et naturelle	fluorure	directe	diluer 1:1 avec tampon TISAB.
Fluorure	fèces	fluorure	directe	homogénéiser, prélever une aliquote et calciner à 550 °C. Diluer 1:1 avec tampon TISAB.
Fluorure	lait	fluorure	directe	ajouter tampon TISAB aux échantillons de lait.
Fluorure	tissus végétaux	fluorure	directe	fondre avec CaO, fondre avec Na_2CO_3/ZnO, extraire avec de l'eau. Diluer avec tampon citrate.
Fluorure	salive	fluorure	directe	diluer 1:1 avec tampon TISAB.
Fluorure	eau de mer	fluorure	directe	diluer avec tampon TISAB. Calibrer par eau de mer artificielle.
Fluorure	sérum et liquides biologiques	fluorure	directe	calciner avec $MgCl_2$/Na_2CO_3. Extraire le fluorure de la cendre à température ambiante, neutraliser.
Fluorure	sols	fluorure	directe	distiller 2 à 5 g d'échantillon dans acide perchlorique/perchlorate d'argent, ajouter TISAB au distillat.

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Fluorure	dents	fluorure	directe	dissoudre dans acide perchlorique, ajouter du citrate de sodium.
Fluorure	pâte dentifrice	fluorure	directe	ajouter de l'eau à la pâte dentifrice, eau désoxygénée pour échantillons de fluorure avec étain.
Fluorure	urines	fluorure	directe	diluer 1:1 avec tampon TISAB.
Fluorure	végétaux	fluorure	addition connue	digérer les échantillons dans KOH 2M, amener à pH 1,8 par H_3PO_4 et HCl.
Fluorure	eaux usées	fluorure	directe	diluer 1:1 avec tampon TISAB.
Fluorure	vin	fluorure	ajout dosé	ajouter tampon TISAB à l'échantillon.
Iodure	aliments et fourrages	iodure	directe	ajouter eau chaude à l'échantillon broyé séché, agiter, refroidir, ajouter solution de phosphate 10% pour ajuster la force ionique.
Iodure	produits pharmaceutiques et bile, non approuvé pour diagnostic in vitro ou in vivo	iodure	directe	ajuster à pH 9-11 par NaOH, ajouter de l'aluminium métal (préactivé par ébullition dans NaOH) pour réduire l'iodate en iodure.
Iodure	vitamines, sels minéraux	iodure	directe	
Iodure	substances organiques et biologiques	iodure	directe	
Iodure	I^{131} dans le lait	iodure		
Iodure, cyanure	eaux minérales, étude comparative de divers composés	iodure	directe	10^{-3} à $10^{-6}MI^{-}$.
Magnésium	eaux naturelles et marines	cadmium	titrage par EDTA avec indicateur	diluer 1:1 avec NH_4OH, ajouter solution indicatrice Cd EDTA.
Nitrate	aliments pour bébés	nitrate	directe	éliminer les interférences par des résines échangeuses d'ions.
Nitrate	engrais	nitrate	directe	extraction par H_2SO_4 dilué.
Nitrate	viande	nitrate	directe	homogénéiser l'échantillon dans un mixer avec de l'eau, centrifuger, décanter, mesurer le liquide surnageant.

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Nitrate	tissus végétaux	nitrate	directe	extraire l'échantillon séché et broyé, filtrer.
Nitrate	eau de mer	oxyde d'azote (NO_x) nitrite (NO_2^-)	directe sous forme NO_2^-	réduire le nitrate en nitrate, acidifier.
Nitrate	eaux usées	oxyde d'azote (NO_x) nitrite (NO_2^-)	directe sous forme NO_2^-	réduire le nitrate en nitrate, acidifier.
Nitrate	sols	nitrate	directe	disperser le sol séché à l'air dans la solution d'extraction. Il existe des méthodes de remplacement.
Nitrate	betteraves sucrières	nitrate	directe	sécher dans étuve à circulation, broyer, extraire le nitrate par une solution de sulfate d'argent, filtrer ou centrifuger.
Nitrate	eau de sorce et naturelle	nitrate	directe	pas de prétraitement si faible concentration de chlorure.
Nitrate	denrées alimentaires	oxyde d'azote (NO_x) nitrite (NO_2^-)	directe	extraire l'échantillon broyé par H_2O, ajouter du tampon.
Nitrite	sols	oxyde d'azote (NO_x)	directe	ajouter 2 ml de tampon acide à 20 ml d'extrait échantillon.
Nitrite	eau	oxyde d'azote (NO_x) nitrite (NO_2^-)	directe	ajouter 2 ml de tampon acide à 20 ml d'échantillon.
Potassium	engrais	potassium	addition connue ou directe	extraire l'engrais pulvérisé dans tampon acétate à pH 4–4,5.
Potassium	salive (non approuvé pour diagnostic in vitro ou in vivo)	potassium	addition d'un échantillon	
Potassium	sérum	potassium	directe	un système automatique peut être employé.
Potassium	sols	potassium	directe	mélanger l'échantillon séché, pulvérisé à 1:1 d'eau, laisser reposer 2 h, filtrer.
Potassium	urine (non approuvé pour diagnostic in vitro ou in vivo)	potassium	addition d'un échantillon	

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Potassium	vins	potassium	directe	diluer 1:9 avec de l'eau.
Sodium	tissus végétaux	sodium	directe	extraire par tampon ISAB.
Sodium	eau de mer	sodium	directe ou addition d'un échantillon	calibrer les électrodes dans eau de mer artificielle. Pas de préparation nécessaire pour addition d'un échantillon.
Sodium	sérum	sodium	directe	
Sodium	saccharine soluble	sodium	directe	dissoudre comprimé dans eau distillée, ajuster à pH 9 par NH_4OH.
Sodium	eau de chaudière très pure	sodium	directe	
Sodium	vin	sodium	directe	diluer échantillon 1:9 avec NH_4OH. dilué.
Sulfate	eaux naturelles	plomb	titrage par plomb	diluer 1:1 avec du méthanol.
Sulfate	bain de nickelage de Watts	plomb	soustraction d'un échantillon	ajouter l'échantillon au réactif de 1:1 méthanol/eau ayant une concentration en plomb connue et un fond de formaldéhyde 10–5M.
Sulfure	fumée de cigarette	argent/ sulfure	directe	laver la fumée par solution d'acide ascorbique 0,2M et NaOH 2M, diluer 1:1 avec de l'eau.
Sulfure	eaux naturelles	argent/ sulfure	directe	récolter l'échantillon selon ASTM D-510, diluer 1:1 avec SAOB, filtrer si nécessaire.
Sulfure	protéines	argent/ sulfure	titrage par nitrate d'argent	dissoudre l'échantillon dans l'eau ou l'acide nitrique dilué, réduire en thiol par $NaBH_4$ et EDTA, chauffer, acidifier à pH 3.
Sulfure	sédiments	argent/ sulfure	titrage par $Cd(NO_3)_2$	mélanger à SAOB, disperser par ultra-sons.
Sulfure	sols	argent/ sulfure	directe	
Sulfure	eau	argent/ sulfure	directe	utiliser tampon contenant EDTA, NaOH et acide ascorbique.
Sulfure	copeaux de bois	argent/ sulfure	directe	extraire par 25% SAOB pendant 3 h, ajouter 0,5 g de sulfite de sodium à 3 ml de solution.

Ion	Matrice/échantillon	Electrode	Méthode	Préparation des échantillons
Thiocyanate	thiocyanate (SCN^-)	thiocyanate	diverses	
Thiocyanate	solution de nickel noire	thiocyanate	directe	diluer 10 ml d'échantillon à 100 ml, ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré.

Tableau 7: Méthodes d'application des électrodes spécifiques.

CHAPITRE 6 Systèmes d'électrodes spécifiques

Problèmes et causes probables

Ce chapitre traite des problèmes que vous pouvez rencontrer avec les appareils de mesure, les électrodes spécifiques ou les échantillons.

A) **Instrument de mesure**
La plupart des pH-ionomètres actuels prévoient un test d'autocontrôle (appareils contrôlés par microprocesseur) ou du moins une procédure de test décrite dans le mode d'emploi délivré par le fabricant avec l'appareil.

B) **Electrode de référence**
C'est sans aucun doute la jonction de l'électrode de référence qui constitue la principale source d'instabilité ou de dérive. L'apparition d'un fort potentiel de jonction est normalement due à une jonction encrassée ou à l'utilisation d'une mauvaise solution d'électrolyte. Le potentiel de jonction peut être testé en remplaçant l'électrode de référence suspectée par une électrode de référence connue pour fonctionner correctement.

C) **Electrode spécifique**
La plus fréquente source d'erreur est une mauvaise valeur de la pente. Le test décrit ici suppose que le pH-mètre et l'électrode de référence fonctionnent correctement. Observez la variation de potentiel entre des solutions étalons de 10-4M et 10-3M. L'électrode est considérée comme étant en ordre si la variation de potentiel ou la pente atteint au moins 52 mV pour une électrode pour ions monovalents et 22 mV pour une électrode pour ions bivalents.

D) **Echantillons**
Il faut apporter un grand soin à la préparation des échantillons afin d'éviter des résultats incorrects et non représentatifs:

Symptôme		Cause probable
Valeurs trop faibles	(i)	oxydation par l'air de l'ion déterminé
	(ii)	échantillon gazeux volatile
	(iii)	échantillon mal conservé (oxydé)
Valeurs trop élevées	(i)	verrerie contaminée et qui contribue à des échantillons de faible concentration
	(ii)	présence d'interférences
	(iii)	force ionique non ajustée
Valeurs trop faibles et trop fortes	(i)	tampon ISAB, décomplexant ou ajustage du pH sont nécessaires
	(ii)	température des échantillons varie
	(iii)	solutions étalons contaminées

Tableau 8: Facteurs responsables de mauvais résultats

Guide de diagnostic

A) **Signal sort de l'échelle**
Le tableau 9 indique les causes probables et les remèdes lorsque le signal sort de l'échelle.

Elément	Cause probable	Remède
pH-ionomètre	appareil défectueux	effectuer le test d'auto-contrôle. Régler selon les instructions du fabricant.
Electrode de référence	non remplie	remplir avec la bonne solution d'électrolyte.
	jonction d'électrode encrassée ou sèche. Tester le potentiel de jonction.	consulter les instructions du fabricant pour nettoyer la jonction.
Electrode spécifique (polymère)	capteur défectueux	tester la réponse de l'électrode par des solutions étalons.
Electrode spécifique (tous types)	électrode ou câble défectueux	vérifier à l'aide d'un ohmmètre le bon état du conducteur interne ainsi que le circuit ouvert entre conducteurs interne et externe.
Electrode spécifique (sensible aux gaz)	niveau insuffisant d'électrolyte	rajouter la bonne solution, recharger en montant une nouvelle membrane.
	corps intérieur défectueux	vérifier le bon fonctionnement.
Enchantillon	potentiel sort de la plage de mesure	recalibrer ou diluer l'échantillon.

Tableau 9: Facteurs responsables d'un signal sortant de l'échelle.

B) **Pente trop faible**
Les causes majeures entraînant une pente trop faible sont indiquées ci-dessous.

Elément	Cause probable	Remède
Electrode spécifique (polymère)	module empoisonné	conditionner durant la nuit dans l'étalon approprié.
Electrode spécifique (sensible aux gaz)	membrane défectueuse	remplacer la membane.
	corps intérieur défectueux	vérifier le bon fonctionnement à l'aide des instructions du fabricant.
Solutions	solutions étalons contaminées ou mal préparées	préparer des solutions fraîches.
	présence d'ions interférents	éliminer les interférences.
	pas de tampon ISAB ou étalon utilisé à sa place	utiliser un tampon ISAB approprié.

Tableau 10: Facteurs responsables d'une pente trop faible de l'électrode.

C) **Signal instable**
Les causes probables d'un signal instable et les mesures à prendre pour y remédier sont présentées dans le tableau 11.

Elément	Cause probable	Remède
pH-ionomètre	appareil défectueux	effectuer un test d'auto-contrôle. Régler selon les instructions du fabricant.
	agitateur non relié à la terre	relier l'agitateur à la terre.
Electrode de référence	jonction sèche ou encrassé	consulter les instructions du fabricant pour le nettoyage. Tester le potentiel de jonction.
Electrode spécifique (polymère)	bulle d'air sur membrane	éliminer la bulle en secouant.
	module mal fixé	fixer le module en serrant à la main.
	niveau insuffisant d'électrolyte	ajouter la solution d'électrolyte appropriée.
	corps de membrane desserré	resserrer.
Enchantillon	pas de tampon ISAB	utiliser le tampon ISAB recommandé.
Dérive due à l'agitateur	pointe d'électrode est trop près du champ magnétique de l'agitateur	utiliser davantage de solution, écarter les électrodes du barreau aimanté.

Tableau 11: Facteurs responsables d'un signal instable.

D) **Mauvaise réponse**
Une mauvaise réponse provient souvent des solutions utilisées ou des calculs effectués. Ces problèmes peuvent être résolus en suivant les démarches proposées dans le tableau 9.

Elément	Cause probable	Remède
Solutions	agent complexant dans l'échantillon	utiliser la méthode de titrage par ajout dosé ou une méthode de décomplexation.
	présence d'ions interférents	éliminer les ions interférents.
	"mauvais échantillons"	s'assurer que l'agent de conservation et le tampon ISAB sont ajoutés à l'échantillon.
Calcul manuels	échelle incorrecte sur papier semi-logarithmique	vérifier.
	mauvaises unités	utiliser le bon facteur de conversion.
	mauvais signe	mauvais signe utilisé pour calcul de ΔE ou de S.

Tableau 12: Facteurs responsables d'une mauvaise réponse de l'échantillon.

E) **Dérive**

La dérive est l'un des principaux défauts rencontrés avec les électrodes spécifiques. Elle peut avoir plusieurs causes. Le tableau 13 énumère ces causes et les remèdes possibles.

Elément	Cause probable	Remède
pH-ionomètre	instrument défectueux	effectuer le test d'auto-contrôle. Régler selon les instructions du fabricant.
Electrode de référence	mauvais solution d'électrolyte	utiliser la bonne solution d'électrolyte.
Electrode spécifique (solide)	membrane sale, oxydée ou attaquée	polir la membrane.
	fuite à la membrane	remplacer la membrane.
Electrode spécifique (sensible aux gaz)	fuite de solution d'électrolyte	vérifier l'assemblage.
	mauvaise solution d'électrolyte	remplir le corps de membrane.
	membrane défectueuse	remplacer la membrane.
	corps intérieur défectueux	vérifier le fonctionnement. Consulter les instructions du fabricant.
Electrode spécifique (polymère)	module non conditionné ou empoisonné	conditionner durant la nuit avec l'étalon approprié.
Echantillons	mauvais pH	voir pH recommandé.
	verrerie contribue aux traces	utiliser du matériel en matière plastique.
	échantillons et étalons à température différente ou variable	laisser la solution adopter la température ambiante avant la mesure.
	dégagement de gaz car espèce en solution trop concentrée	diluer la solution.
	perte de gaz en fonction du temps	utiliser un récipient réduisant le rapport surface/volume, agiter moins vite et éviter les hautes températures

Tableau 13: Facteurs responsables d'une dérive.

F) **Signal très instable**
Un signal très instable est généralement dû à l'un des facteurs énumérés dans le tableau 11. Il faut d'abord trouver la cause de l'erreur avant d'appliquer le remède proposé.

Elément	Cause probable	Remède
pH-ionomètre	mauvais fonctionnement	effectuer le test d'auto-contrôle. Régler selon les instruction du fabricant.
	mauvais contact des connecteurs	réparer ou remplacer le connectuer.
Electrode de référence	mauvais solution d'électrolyte	utiliser l'électrolyte recommandé.
Electrode spécifique	bulle d'air emprisonnée dans le corps de membrane ou à la surface de la membrane	éliminer la bulle.
Enchantillons	agitation trop violente	réglrer l'agitateur à vitesse plus lente.

Tableau 14: Facteurs responsables d'un signal très instable.

CHAPITRE 7 Conditionnement, entretien, conservation

Conditionnement des électrodes

Après réception d'une électrode spécifique, effectuez les opérations de conditionnement suivantes afin de garantir le succès de vos mesures expérimentales.

1. **Electrode à membrane de verre**

Inspecter le bulbe de verre et le corps d'électrode. Pour les électrodes combinées, vérifier le niveau de remplissage; l'électrolyte de référence doit arriver à environ 1 cm de l'orifice de remplissage. Conditionner la membrane de verre (bulbe) dans une solution de l'ion approprié (10^{-1}M) pendant une heure. Vérifier que le potentiel d'électrode, mesuré contre une électrode de référence à jonction double, reste stable. Si le potentiel reste constant, l'électrode est prête à l'emploi. Sinon, répéter le conditionnement et le test.

2. **Electrode avec membrane à corps solide**

Vérifier l'absence de dommage. En particulier la membrane, qui constitue l'extrémité sensible de l'électrode, doit être parfaitement polie. Plonger l'électrode dans une solution de l'ion approprié (10^{-1}M) pendant environ 2 heures ou jusqu'à ce que le potentiel mesuré contre une électrode de référence à jonction double reste stable. Un conditionnement durant la nuit est recommandé. Après ce conditionnement, l'électrode est prête à l'emploi.

Ces électrodes peuvent être contaminées par des quantités relativement faibles de poisons (par exemple 10^{-7} Hg^{2+} empoisonne une électrode spécifique de l'argent). Eviter les réducteurs puissants avec les électrodes pour halogènes, car ces agents réduisent l'argent du cristal d'halogénure d'argent.

3. **Electrode avec membrane en polymère synthétique**

Avant d'employer l'électrode, vérifier l'absence de tout dommage, en particulier sur la délicate membrane qui forme l'extrémité sensible de l'électrode. Retirer le corps de membrane et ajouter la solution d'électrolyte spécifique. Eliminer les bulles d'air à l'intérieur du corps de membrane et le remonter sur l'électrode. Toute trace de suintement au pourtour de la membrane signale une membrane endommagée qu'il faut alors remplacer.

De fortes concentrations d'ions interférents empoisonnent l'électrode. L'exposition de la membrane à des solvants organiques élimine l'échangeur d'ions de la membrane et détruit l'électrode.

4. **Electrode sensible aux gaz**

Vérifier l'absence de dommage sur l'électrode et le corps de membrane. Remplir le corps de membrane d'électrolyte et veiller à chasser toutes les bulles. Monter le corps de membrane sur l'électrode. Vérifier l'absence de fuite d'électrolyte sur le corps de membrane. Tester le potentiel d'électrode avec une solution étalon afin de vérifier que le signal est stable.

Entretien et conservation

Les électrodes spécifiques demandent un entretien et une conservation appropriées afin de garantir des performances optimales. Les mesures de conservation à court et à long terme sont exposées dans le tableau 16.

Type d'électrode	Court terme	Long terme
Electrode avec membrane de verre	Immerger le bulbe de verre dans la solution étalon de plus faible concentration. Eviter que le bulbe de verre sèche par exposition à l'air.	Laver à l'eau distillée. Remettre en place le capuchon mouilleur contenant quelques gouttes d'électrolyte afin de maintenir le bulbe de verre humide.
Membrane à corps solide (cristalline)	Conserver dans la solution étalon de plus faible concentration utilisée pour les mesures. Protéger des rayures et de l'abrasion.	Laver à l'eau distillée. Sécher. Remettre en place le capuchon protecteur pour éviter d'endommager la membrane sélective. Maintenir la membrane brillante en la repolissant à l'occasion à l'aide d'un chiffon doux ou d'un abrasif très fin.
Membrane en polymère synthétique	Conserver dans la solution étalon de plus faible concentration.	Laver à l'eau distillée. Sécher. Replacer l'électrode dans le récipient de conservation pour éviter d'endommager la membrane.
Electrode sensible aux gaz	Laver à l'eau distillée. Sécher. Plonger l'électrode dans NH_4Cl 0,05M pour éviter que la membrane sèche.	Démonter le corps de membrane. Rincer l'électrode à l'eau distillée. Conserver l'électrode et le corps de membrane dans le récipient de conservation.

Tableau 16: Méthodes de conservation des électrodes spécifiques.

Electrode de référence à jonction double

Pour obtenir des performances optimales, une électrode neuve doit être conditionnée avant emploi. Enlever le capuchon mouilleur et ouvrir les orifices latéraux de remplissage. Remplir aux deux tiers la chambre de pont électrolytique par l'électrolyte auxiliaire approprié, non interférent. Conditionner l'électrode pendant une nuit dans un becher contenant du KCl 4M. Pour la conservation à court terme, plonger l'électrode dans un becher contenant l'électrolyte auxiliaire utilisé pour le pont électrolytique. Pour la conservation à long terme, verser l'électolyte auxiliaire. Rincer la chambre de pont électrolytique à l'eau distillée et plonger l'électrode pendant quelques minutes dans l'eau distillée pour laver le diaphragme en céramique. Sécher. Remettre en place le capuchon mouilleur rempli d'électrolyte et fermer l'orifice de remplissage latéral. Conserver dans un endroit frais.

S'assurer que l'élément interne est toujours recouvert par l'électrolyte de référence. Remplir l'électrode interne par la solution correcte à travers l'orifice de remplissage latéral. La solution d'électrolyte a tendance à grimper et à incruster de sel la surface extérieure de la chambre interne. Ceci ne nuit en rien à l'électrode, mais il convient de rincer de temps à autre à l'eau distillée pour garantir un maximum de précision et prévenir la contamination de l'électrolyte auxiliaire du pont électrolytique. Lorsque l'électrode ne sert pas, on peut fermer l'orifice de remplissage de la chambre interne afin de réduire la tendance du sel à grimper le long de sa surface.

CHAPITRE 8 Solutions étalons pour Analyses ISE

La capacité des électrodes à déterminer les ions dans la matrice d'un échantillon dépend de la qualité des solutions étalons utilisées pour calibrer le système de mesure. Faute de solutions étalons précises, les résultats seront entachés d'erreurs. L'objectif de ce chapitre est de présenter les solutions étalons à utiliser pour les différentes électrodes spécifiques.

Plage de concentration des solutions étalons

La méthode la plus courante utilisée pour le dosage par électrode spécifique est la potentiométrie directe. La préparation des solutions étalons commence par la préparation d'une solution stock de l'ion à déterminer (normalement en dissolvant un sel). A partir de la solution stock, on réalise, par dilutions successives, une gamme de solutions étalons de concentration décroissante. La plage de concentration de ces solutions doit être suffisamment étendue pour couvrir la concentration estimée de l'échantillon. Le tableau 17 présente les concentrations recommandées de la solution stock pour les électrodes spécifiques les plus utilisées.

Electrode		Sel	Solution stock
Ammoniac	NH_3	NH_4Cl	1000 ppm
Argent	Ag^+	$AgNO_3$	1000 ppm
Bromure	Br^-	NaBr	10 000 ppm
Calcium	Ca^{2+}	$CaCl_2,2H_2O$	1000 ppm
Chlorure	Cl^-	NaCl	1000 ppm
Cyanure	CN^-	KCN	1000 ppm
Fluorure	F^-	NaF	1000 ppm
Iodure	I^-	NaI	10 000 ppm
Nitrate	NO_3^-	KNO_3	1000 ppm
Potassium	K^+	KCl	1000 ppm
Sodium	Na^+	NaCl	1000 ppm
Sulfure	S^{2-}	$Na_2S,9H_2O$	Saturé

Tableau 17: Concentration des solutions stocks

Préparation des solutions stocks

1. S'assurer que les produits chimiques utilisés sont de qualité pour analyse. Utiliser de la verrerie de qualité A.
2. Pour obtenir la plus haute précision, il peut être nécessaire de sécher le sel avant le pesage. Un chauffage en étuve pendant 1 heure à 110 °C suffit normalement pour la plupart des sels (mais il ne faut pas dépasser le point de fusion du solide).
3. Peser avec précision le sel séché à ±0,0005 g près. Utiliser une nacelle ou un becher en verre.
4. Placer la nacelle sur un ballon jaugé. Laver le sel dans le ballon à l'aide d'eau déminéralisée. Si une fraction du sel ou de la solution est perdue, verser le tout et recommencer.
5. En cas d'utilisation d'un becher, transférer le sel dans le ballon jaugé à l'aide d'un entonnoir de taille suffisante. Veiller à bien rincer le becher et l'entonnoir.
6. Fermer le ballon et mélanger par renversement. Veiller à dissoudre tout le solide. Enlever le bouchon et compléter à jusqu'au trait avec de l'eau déminéralisée.
7. Replacer le bouchon et mélanger par renversement. Etiqueter soigneusement le ballon.

Dilution en série

Pour préparer des solutions étalons de concentration décroissante, utiliser la technique de dilution en série. Pour la potentiométrie directe, préparer quatre solutions étalons dont chacune doit être dix fois moins concentrée que la précédente (par exemple 1000, 100, 10, 1 ppm).

1. Pipeter exactement 10 ml de la solution stock (par exemple 1000 ppm de sodium) dans un ballon jaugé propre de 100 ml.
2. Diluer jusqu'au trait par de l'eau déminéralisée. Placer le bouchon et mélanger par renversement. Etiqueter le ballon: 100 ppm de sodium.
3. Pipeter 10 ml de la solution de 100 ppm de sodium dans un ballon jaugé propre de 100 ml. Répéter le point 2 et étiqueter le ballon: 10 ppm de sodium.
4. Pipeter 10 ml de la solution 10 ppm de sodium dans un ballon jaugé propre de 100 ml. Répéter le point 2 et étiqueter le ballon: 1 ppm sodium.

Concentration molaire des solutions stocks

Le tableau 17 présente une liste de solutions stocks. Le tableau 18 donne les détails pour leur préparation. La concentration molaire est indiquée à titre de référence.

Solution stock	Préparation	Concentration molaire	
1000 ppm	NH_3	dissoudre 3,146 g de NH_4Cl dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml (voir remarque 1)	0,0588M NH_4^+
1000 ppm	Ag^+	dissoudre 1,575 g de $AgNO_3$ dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0093M Ag^+
10 000 ppm	Br^-	dissoudre 12,88 g de NaBr dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,1258M Br^-
1000 ppm	Ca^{2+}	dissoudre 3,668 g de $CaCl_2.2H_2O$ dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0249M Ca^{2+}
1000 ppm	Cl^-	dissoudre 1,648 g de NaCl dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0282M Cl^-
1000 ppm	CN^-	dissoudre 2,505 g de KCN dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0385M CN^-
1000 ppm	F^-	dissoudre 2,21 g de NaF dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0526M F^-
10 000 ppm	I^-	dissoudre 11,81 g de NaI dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0788M I^-
1000 ppm	NO_3^-	dissoudre 1,631 g de KNO_3 dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0161M NO_3^-
1000 ppm	K^+	dissoudre 1,91 g de KCl dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0256M K^+
1000 ppm	Na^+	dissoudre 2,56 g de NaCl dans l'eau déminéralisée et diluer à 1000 ml	0,0435M Na^+
saturée	S^{2-}	ajouter environ 100 g de $Na_2S,9H_2O$ à 100 ml d'eau déminéralisée. Boucher et agiter soigneusement. Laisser reposer pendant une nuit (voir remarque 2).	saturée S^{2-}

Tableau 18: Préparation des solutions stocks.

Remarque 1: ceci correspond à une solution de NH_4^+ de 1059 ppm. Avant l'analyse, l'addition de NaOH 10M (1 ml pour un échantillon de 100 ml) convertit la solution en 1000 ppm NH_3.

Remarque 2: pour préparer la solution stock de sulfure, pipeter 1 ml de solution saturée dans 50 ml de tampon anti-oxydant pour sulfure (voir tableau 6) et diluer à 100 ml avec de l'eau déminéralisée. La concentration de cette solution stock doit être déterminée par titrage avec l'électrode en utilisant du perchlorate de plomb 0,1M ou du nitrate de cadmium 0,1M comme réactif de titrage.

CHAPITRE 9 Glossaire

Activité

Quantité effective d'un ion libre en solution. L'efficacité chimique d'un ion est influencée par la quantité et la nature des autres ions en solution, de sorte qu'un changement de composition de la solution rend un ion donné, de concentration fixe, plus ou moins "actif". Dans les solutions diluées, l'activité ionique et la concentration sont pratiquement identiques, mais dans les solutions contenant de nombreux ions, l'activité et la concentration peuvent différer d'un facteur de jusqu'à cinq. C'est l'activité ionique et non pas la concentration qui détermine le taux et la vitesse des réactions chimiques.

Agent complexant

Toute espèce chimique qui se combine à un ion pour former une espèce non dissociée; le complexe formé reste en solution sans précipiter. Les agents complexants servent comme réactifs de titrage pour lier les ions qui risquent d'interférer dans les mesures directes. Les ions hydrogène complexent par exemple les ions fluorure et acétate, tandis que l'ammoniac complexe le cuivre et le cadmium.

Agent décomplexant

Espèce chimique qui, ajoutée à une solution, libère les ions liés. L'agent décomplexant est ajouté en excès de manière à libérer tous les ions complexés. Un exemple d'agent décomplexant est le CDTA qui libère le fluorure complexé par l'aluminium, ainsi que NaOH qui libère CN^- de HCN et S^{2-} de H2S et HS^- (CDTA: acide 1,2 cyclohexylènediaminetétra-acétique).

Ajout dosé

Méthode de détermination de la concentration d'un ion par addition d'un volume connu de solution étalon à l'échantillon. Les potentiels d'électrode de l'échantillon sont comparés avant et après addition.

Anion

Ion chargé négativement (Cl^-, S^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, etc.).

Calibrage

Opération de normalisation du signal d'électrode basé sur la mesure de deux ou plusieurs solutions de concentration connue. L'ionomètre calcule ensuite le zéro et la pente de l'électrode et les utilise pour calculer la concentration d'un échantillon de concentration inconnue.

Cation

Ion chargé positivement (Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, etc.).

Coefficient d'activité

Facteur liant l'activité à la concentration d'une espèce en solution, tel que:

$$Ax = Fx.Cx$$

où: Ax = activité de l'espèce x
Cx = concentration de l'espèce x
Fx = coefficient d'activité de l'espèce x

Le coefficient d'activité dépend de la force ionique de la solution: les ions de taille et de charge similaire ont des coefficients d'activité similaires.

Concentration

La masse de substance dans un volume donné de solution. Lorsqu'on mesure la concentration d'un ion en solution à l'aide d'une électrode, on distingue entre concentration de l'ion libre et concentration totale qui inclut les ions liés par des agents complexants.

Courbe de calibrage

Représentation graphique du potentiel d'électrode en fonction de l'activité dans deux ou plusieurs solutions étalons. L'activité d'un échantillon est déterminée en convertissant le potentiel d'électrode en activité à l'aide de cette courbe.

Dérive

Lente variation du potentiel mesuré par une paire d'électrodes. Lorsque le système d'électrodes atteint l'équilibre, la dérive doit être faible et ne pas dépasser des limites définies.

Diagnostic

Démarche consistant à déterminer quelle partie du système est responsable d'un problème.

Dilution

Changement de concentration d'une espèce en solution par addition d'un solvant. Une dilution 1:10 signifie que 1 volume de la solution originelle est ajouté à 9 volumes de solvant.

Electrode de pH

Electrode spécifique, en verre, qui répond à l'activité de l'ion hydrogène. La plage de mesure des électrodes de pH s'étend de 1M H^+ (pH 0) à 10^{-14}M H^+ (pH 14). Des électrodes pour applications spéciales sont disponibles pour les solutions très acides ou très basiques, pour les solutions contenant de fortes teneurs en autres cations, pour les mesures à haute température, pour les applications industrielles et médicales. Les électrodes de pH peuvent présenter une erreur acide dans les solutions très acides et une erreur alcaline due à la réponse au sodium ou à d'autres cations dans les solutions basiques.

Electrode de référence

Celle d'une paire d'électrodes qui délivre un potentiel constant indépendamment de la composition de l'échantillon. Le potentiel délivré par une électrode de mesure est mesuré par rapport à cette référence puis est converti en activité de l'ion à mesurer.

Electrolyte

Substance ionisée en solution ou solutions contenant des ions. Les électrolytes faibles ne sont que faiblement dissociés en solution (acide acétique) tandis que les électrolytes forts sont fortement dissociés (HCl, NaCl). Les électrolytes forts sont de bons conducteurs de l'électricité et la conductance est en corrélation avec la force de l'électrolyte.

Electrolyte de référence

Solution contenue dans l'électrode de mesure ou l'électrode de référence et qui doit être complétée périodiquement. La composition de l'électrolyte de référence de l'électrode de référence, qui relie l'élément de référence à l'échantillon, est choisie de manière à obtenir une stabilité maximale des potentiels développés à l'interface élément de référence / électrolyte et à la jonction électrolyte / échantillon.

Elément de référence

La partie d'une électrode de référence qui réagit avec l'électrolyte de référence pour délivrer un potentiel de référence constant. L'élément de référence le plus courant est argent/chlorure d'argent.

Empoisonnement

Altération chimique de la surface d'une électrode avec membrane à corps solide. Elle a pour conséquence de réduire la réponse de l'électrode aux changements d'activité ionique. La fonction de l'électrode peut souvent être rétablie en éliminant physiquement une fine couche de l'élément sensible ou en renversant la réaction chimique d'empoisonnement.

Equation de Nernst

La réponse d'une électrode varie comme le logarithme de l'activité de l'ion mesuré. L'équation de Nernst est la description mathématique de ce comportement de l'électrode.

$$E = Eo + \frac{2,3\ RT}{nF} \cdot \log A$$

où: E = potentiel total en mV développé entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence
Eo = somme des potentiels de jonction de la paire d'électrodes. Elle dépend de l'électrode de référence choisie.
R = constante des gaz parfaits 8,314 J/K/mol
T = température absolue de la solutionn = valence (charge et signe)
F = Faraday = 96 500 C (coulombs)
A = activité de l'ion mesuré

Force ionique

Mesure de la concentration effective des ions en solution. Elle est calculée à l'aide de la formule suivante:

force ionique = $^1/_2 \sum C_x.Z_x^2$

où: Cx = concentration de l'ion x
Zx = charge de l'ion x
n = nombre d'espèces présentes dans la solution

La force ionique détermine le coefficient d'activité de chaque ion en solution. Les mesures de conductivité donnent une estimation de la force ionique.

Interférence

Effet de toute espèce dans la solution échantillon qui entraîne une erreur de mesure positive ou négative. L'interférence peut provenir de toute espèce, autre que l'ion mesuré, qui affecte le potentiel de l'électrode de mesure. Dans le cas des électrodes à membrane de verre et à membrane en polymère, l'électrode interprète faussement les interférences comme contribution de l'ion dosé ce qui conduit à une erreur positive sur le résultat. Dans le cas des électrodes à membrane solide, les ions interférents réagissent chimiquement avec le constituant de la membrane de mesure ce qui conduit à des erreurs soit positives soit négatives, ou à une défaillance de l'électrode. En général, la fonction de l'électrode peut être rétablie en nettoyant la surface de la membrane. Une interférence méthodique peut être provoquée par toute espèce contenue dans la solution échantillon qui précipite, complexe, oxyde ou réduit l'ion à mesurer. On peut minimiser les effets d'interférence moyennant une préparation appropriée des échantillons.

Ion bivalent

Ion portant deux charges (Ca^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, S^{2-}, etc.)

Ion monovalent

Ion portant une charge positive ou négative par exemple Na^+, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-, etc.

Ion trivalent

Ion portant une charge triple positive ou négative par exemple PO_4^{3+}, Al^{3+}.

Ionomètre

Appareil convertissant le potentiel de mesure (mV) développé entre une électrode spécifique et l'électrode de référence à jonction double en une valeur de concentration. L'appareil est programmé pour les méthodes directes et par ajout dosé afin d'offrir plus de commodité d'emploi à l'utilisateur.

Justesse

Mesure de la proximité du résultat de mesure de la valeur théorique.

Mesure absolue en mV

Mode de mesure où le pH/mV-mètre ou l'ionomètre affiche le potentiel effectif de l'électrode. Dans ce mode de mesure, le contrôle de calibrage, parfois appelé contrôle d'asymétrie, ne modifie pas la valeur affichée.

Mesure relative en mV

Mode de mesure où le potentiel d'électrode affiché par le pH/mV-mètre peut être modifié par calibrage (contrôle d'asymétrie). Après calibrage, ce contrôle permet de corriger la dérive de manière à pouvoir lire le résultat sans devoir tracer la courbe de calibrage.

Pente

Gradient de la droite obtenue par représentation graphique de la réponse de l'électrode en fonction de l'activité de l'ion mesuré. La pente théorique selon l'équation de Nernst est de 59,16 mV à 25 °C pour un changement d'activité d'un facteur dix pour un ion monovalent, et de 29,58 mV pour un ion bivalent. La valeur de la pente est souvent exprimée en % (la pente idéale de 59,16 mV pour un ion monovalent = 100%). Une valeur de moins de 90% peut être un indice de contamination de l'électrode. Toutefois, de nombreux autres facteurs peuvent contribuer à la perte d'efficacité du système.

pH

Manière commode d'exprimer l'activité de l'ion hydrogène où:

$pH = -\log_{10} H^+$

Ainsi, une solution de pH 7 présente une activité de 1×10^{-7}M H^+.

pH-mètre

Appareil de mesure convertissant le potentiel (mV) développé entre une électrode de mesure et une électrode de référence en valeur de pH correspondante.

Précipitation

Elimination d'une ou plusieurs espèces de la solution par la formation de composés insolubles dans l'eau.

Précision

Qualité globale d'une mesure ou d'un instrument. Elle indique la capacité à donner le même résultat, très proche de la valeur vraie, lorsqu'on répète la même mesure.

Réactif de titrage

Réactif contenant une espèce qui complexe ou libère l'espèce à mesurer. Un réactif de titrage idéal devrait réagir instantanément, complètement et de manière stoechiométrique avec l'espèce à mesurer. Le réactif de titrage est ajouté par volumes définis mesurés par une burette et la concentration de l'échantillon est déterminée par la quantité de réactif nécessaire pour la réaction complète.

Reproductibilité (fidélité)

Qualité d'une mesure qui donne les mêmes résultats si on la répète sur le même échantillon en utilisant la même technique et les mêmes conditions d'expérience. Le reproductibilité peut être limitée par de nombreux facteurs, entre autres, la stabilité de l'instrument ou de l'électrode, des pertes ou la contamination de la substance dosée pendant la mesure.

Solubilité

La concentration d'une espèce donnée, en solution dans un solvant, lorsque la solution est saturée par rapport à cette espèce. La solubilité dépend de la nature du soluté et du solvant, de la température et, pour les gaz, de la pression. La solubilité est mesurée à 25 °C et est exprimée en g/l de solvant.

Tampon ionique ou tampon ISAB (de l'anglais: Ionic Strength Adjustment Buffer)

Solution de force ionique importante servant à diluer les échantillons et les solutions étalons. Le tampon ISAB minimise les différences de force ionique d'une solution à l'autre, de sorte que le coefficient d'activité de l'ion est approximativement le même dans toutes les solutions. Les tampons ISAB à usage multiple peuvent contenir des ajusteurs de pH, des agents complexants ou des espèces éliminant les interférences. Des exemples de telles solutions sont le tampon TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) utilisé pour le dosage du fluorure et le tampon SOAB (Sulphide Anti-Oxidant Buffer) pour le dosage du sulfure.

Tampon TISAB (de l'anglais: Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

Réactif utilisé pour la mesure de la concentration totale en fluorures. Il contient un tampon d'acétate de sodium/acide acétique qui libère le fluorure lié à l'hydrogène, ainsi que du CDTA ou du citrate pour libérer le fluorure de l'aluminium, du fer et d'autres ions. Il stabilise le coefficient d'activité de l'ion fluorure par sa force ionique.

Titrage

Méthode d'analyse quantitative pour mesurer la concentration d'une espèce par addition de volumes définis d'un réactif (de titrage) contenant une espèce qui complexe ou libère l'espèce à mesurer.

Unités de concentration

Unités de nombre, volume ou de poids d'une substance en solution dans un volume ou un poids donné de solvant, par exemple:

grammes par litre (g/l)	– poids en grammes d'une espèce en solution dans un volume donné de solvant
parts par million (ppm)	– poids d'une espèce dans un volume donné de solvant (par exemple mg par litre)
moles par litre (mol/l)	– poids atomique de l'espèce en solution dans un litre de solvant
équivalents par litre (éq/l)	– poids équivalent d'une espèce par litre de solvant. Le poids équivalent est le poids en grammes d'une espèce qui réagit avec un gramme d'hydrogène ou huit grammes d'oxygène (il ne s'agit pas d'une unité S.I.)
% volume/volume (%V/V)	– indication en pour-cent du volume de l'espèce ajoutée par rapport au volume total
% poids/poids (%p/p)	– indication en pour-cent du poids de l'espèce en solution par rapport au poids total de la solution

Mettler-Toledo GmbH, Analytical
CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland, Phone +41-1-806 77 11, Fax +41-1-806 73 50, Internet: http://www.mt.com

AT Mettler-Toledo Ges.m.b.H., **A-1100 Wien,** Tel. +43-1-604 19 80, Fax +43-1-604 28 80
AU Mettler-Toledo Ltd., **Port Melbourne, 3207 Victoria,** Tel. +61-1300 659 791, Fax +61-3-9645 3935
BE N.V. Mettler-Toledo S.A., **B-1932 Zaventem,** Tel. +32-2-334 02 11, Fax +32-2-334 03 34
CA Mettler-Toledo, Inc., **Mississauga, Ontario L4V 1J2**, Tel. +1-800-638 8537, Fax +1-905 612 8094
CH Mettler-Toledo (Schweiz) AG, **CH-8606 Greifensee,** Tel. +41-1-944 45 45, Fax +41-1-944 45 10
CN Mettler-Toledo (Shanghai) Ltd., **Shanghai 200233,** Tel. +86-21-6485 0435, Fax +86-21-6485 3351
CZ Mettler-Toledo, s.r.o., **CZ-10000 Praha 10,** Tel. +420-2-72 123 150, Fax +420-2-72 123 170
DE Mettler-Toledo GmbH, **D-35353 Giessen 11,** Tel. +49-6-41 50 70, Fax +49-6-41 507 319
DK Mettler-Toledo A/S, **DK-2600 Glostrup,** Tel. +45-4327 0800, Fax +45-4327 0828
ES Mettler-Toledo S.A.E., **E-08908 L'Hospitalet del Llobregat,** Tel. +34-93-223 76 00, Fax +34-93-223 76 01
FR Mettler-Toledo s.a., **F-78222 Viroflay Cedex,** Tel. +33-1-3097 1717, Fax +33-1-3097 1773
HK Mettler-Toledo HK Ltd., **Cheun Sha Won Kowloon,** Tel. +852-2744 1221, Fax +852-2744 6878
HR Mettler-Toledo, d.o.o., **HR-10000 Zagreb,** Tel. +385-1-292 06 33, Fax +385-1-295 81 40
HU Mettler-Toledo, Kft, **H-1139 Budapest,** Tel. +36-1-288 40 40, Fax +36-1-288 40 50
IN Mettler-Toledo India Pvt. Ltd, **400 072 Mumbai,** Tel. +41-1-944 45 45, Fax +41-1-944 45 10
IT Mettler-Toledo S.p.A., **I-20026 Novate Milanese,** Tel. +39-2-333 321, Fax +39-2-356 29 73
JP Mettler-Toledo K.K., **Ohta-ku Tokyo 143-0006,** Tel. +81-3-5762-0606, Fax +81-3-5762-0756
KR Mettler-Toledo (Korea) Ltd., **Seoul 137-130,** Tel. +82-2-3498 3500, Fax +82-2-3498 3555
KZ Mettler-Toledo C.A, **480009 Almaty,** Tel. +7-3272-980 834, Fax +7-3272-980 835
MY Mettler-Toledo (M) Sdn. Bhd. **40150 Shah Alam,** Tel. +60-3-7845 5773, Fax +60-3-7845 8773
MX Mettler-Toledo S.A. de C.V., **México C.P. 06430,** Tel +52-55-554 75700, Fax +52-55 554 12366
NL Mettler-Toledo B.V., **NL-4004 HA Tiel,** Tel. +31-344 63 8363, Fax +31-344 63 8390
PL Mettler-Toledo, Sp. z o.o., **PL-02-924 Warszawa,** Tel. +48-22-651 92 32, Fax +48-22-651 71 72
RU Mettler-Toledo C.I.S., **101000 Moscow,** Tel. +7-095-921 92 11, Fax +7-095-921 63 53
SE Mettler-Toledo AB, **S-12008 Stockholm,** Tel. +46-8-702 50 00, Fax +46-8-642 45 62
SG Mettler-Toledo (S) Pte. Ltd., **139959 Singapore,** Tel. +65-689 000 11, Fax +65-689 000 12
SK Mettler-Toledo s.r.o, **SK-82 104 Bratislava,** Tel. +421-43 42 74 96, Fax +421-43 33 7 190
SI Mettler-Toledo, d.o.o., **SI-1236 Trzin,** Tel. +386-1-562 18 01, Fax +386-1-562 17 89
TH Mettler-Toledo (Thailand), **Huy Kwang Bangkok 10310,** Tel. +66-2-723 0300, Fax +66-2-719 6479
TW Mettler-Toledo Pac Rim AG, **Taipei,** Tel. +886-2-2579 5955, Fax +886-2-2579 5977
UK Mettler-Toledo Ltd., **Leicester, LE4 1AW,** Tel. +44-116-235 70 70, Fax +44-116-236 63 99
US Mettler-Toledo, Inc., **Columbus, OH 43240-2020,** Tel. +1-614-438 4511, Fax +1-614-438 4900
L.A. Mettler-Toledo, Latin America, **Miami, FL 33122-1528,** Tel. +1-305-351 2442, Fax +1-305-351 2425

For all other countries:
Mettler-Toledo GmbH
PO Box VI-400, CH-8606 Greifensee
Phone +41-1-944 22 11, Fax +41-1-944 31 70

Printed in Switzerland on environmentally friendly paper 51300200 Rev. 8/98

00192 777A